Syntheseversuche zu Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dion und Untersuchungen zum Mechanismus der Thermolyse des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Systems

DISSERTATION

vorgelegt
von
Rainer Steppuhn
Castrop-Rauxel

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547222_0052

Syntheseversuche zu Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dion

und

Untersuchungen zum Mechanismus der Thermolyse des Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-Systems

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt
von
Rainer Steppuhn
aus Castrop-Rauxel

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. W.R. Roth

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 07. 1982

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1979 bis Februar 1982 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W.R. Roth danke ich für das Thema dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Durchführung.

Meinen Eltern

in

Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung.....	1
2.	Versuche zur Synthese des Bicyclo[2.2.0]-hex-2-en-5,6-dions.....	3
	Syntheseversuche ausgehend von	
2.1	...3,3,4,4-Tetramethoxycyclobut-1-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester.....	3
2.2	...Benzo[1.3]dioxol.....	5
2.3	...Dichlorvinylencarbonat.....	6
2.4	...Dinitrofumarsäuredimethylester.....	12
2.5	...E-1,2-Dichlor-1,2-dicyanoethylen.....	17
2.6	...dem Mono-Ylid des Dikohlenstoffdioxids.....	19
2.7	...1,2,3,4-Tetramethyl-5,6-dimethylen-bicyclo[2.2.0]hex-2-en.....	22
2.8	...Dichlormaleinsäureanhydrid.....	27
3.	Versuche zur Synthese von 1,2-Dioxabenzocyclobuten..	37
4.	Das 1,2,5,6-Tetramethyltricyclo[$3.1.0.0^{2,6}$]-hexan-3,4-dion.....	42
4.1	Thermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyltricyclo-[$3.1.0.0^{2,6}$]hexan-3,4-dion (83).....	42

Seite

4.2 Thermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3-methylentricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-4-on (82)..... 47

4.3 Thermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-dimethylentricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan (81)..... 49

4.4 Kinetik der Umlagerungen von 81, 82 und 83..... 49

4.5 Kinetik der Umlagerungen von 101 und 100..... 59

5. Stereochemie der thermischen Umlagerung des Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-Systems..... 66

5.1 Thermolyse von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyltricyclo-[3.1.0.$0^{2,6}$] hexan (101)..... 69

5.2 Thermolyse von cis-3,4-Dideuterotricyclo-[3.1.0.$0^{2,6}$] hexan (111)..... 75

6. Kinetik der Umlagerungen permethylierter Bicyclo-[2.2.0] hex-2-en-Systeme..... 86

7. Zusammenfassung..... 96

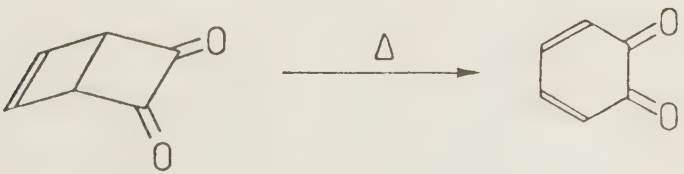
8. Beschreibung der Versuche..... 98

9. Literaturverzeichnis..... 201

1. Einleitung

Einer der interessantesten Aspekte des Konzepts der Orbitalsymmetrie-Kontrolle ist ihre Verknüpfung mit dem Phänomen des "kalten Leuchtens". Wenngleich die Woodward-Hoffmann-Regeln eine plausible Deutung für eine Reihe von Chemolumineszens-Prozessen bieten, sind wir noch weit davon entfernt, maßgeschneiderte Moleküle mit Chemolumineszens-Eigenschaften zu entwerfen.

Voraussetzung für das Auftreten von Chemolumineszens ist eine nichtsynchrone, thermische Reaktion, bei der das Produkt eine genügend große Energie besitzt, um einen elektronisch angeregten Zustand zu populieren. Ob diese Bedingung jedoch hinreichend ist, um zu "leuchtenden" Molekülen zu gelangen, ist bisher ungewiss. Dem im ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Syntheseversuch liegt diese Fragestellung zugrunde, woher als Zielmolekül das Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dion (1) gewählt wurde. Unterstellt man, daß diese Verbindung in Analogie zu 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en bei Temperaturen um 100°C eine Ringöffnung zum o-Benzochinon (2) erfährt, dann kann man mit Hilfe von Gruppeninkrementen die resultierende Oberschußenergie des Chinons zu ca. 264 kJ/mol (63 kcal/mol) abschätzen[1]. Diese wäre hinreichend groß, um den ersten angeregten Zustand von 2 zu erreichen (λ_{max} = 610 nm)[2].



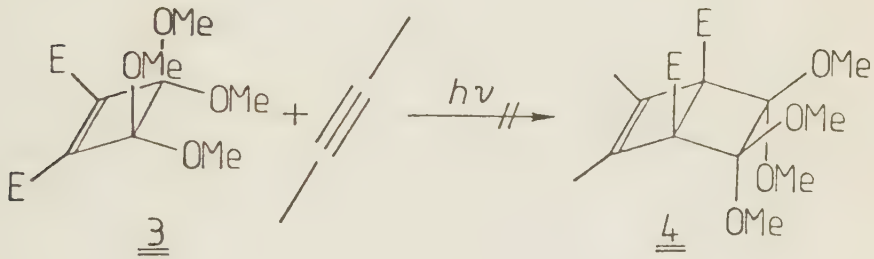
1 2

Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dion besitzt somit die formalen Voraussetzungen, um unter Chemolumineszens umzulagern.

2. Versuche zur Synthese des Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dions

2.1 Syntheseversuche ausgehend von 3,3,4,4-Tetramethoxycyclobut-1-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester

In Analogie zur photochemisch induzierten [2+2]-Reaktion von 2-Butin an Cyclobut-1-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester[3] wurde die Addition von 2-Butin an 3,3,4,4-Tetramethoxycyclobut-1-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (3) versucht, wobei das erwartete Additionsprodukt 4 nach konventionellen Methoden in das Diketon überführbar sein sollte.



3 4

E = -COOCH$_3$

Das Ausgangsprodukt 3 war durch eine thermische [2+2]-Addition aus Tetramethoxyethylen und Acetylendicarbonsäuredimethylester in einer Ausbeute von 43 % zugänglich[4].

Die photochemische Reaktion wurde in 2-Butin als Lösungsmittel durchgeführt und der Reaktionsverlauf ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Sowohl die unsensibilisierte als auch die mit Benzophenon als Sensibilisator durchgeführte Belichtung führte nicht zum gewünschten Photoaddukt 4, wie fehlende NMR-Signale im Bereich von 0-2 ppm zeigten.

Während der bis zu 240 Stunden dauernden Bestrahlung ging das Substrat 3 in nicht definierte, polymere Produkte über.
Auch die entsprechende Reaktion mit Acetylen in gesättigter Aceton-Lösung bei -40°C führte nicht zum gewünschten Addukt.
Betrachtungen am DREIDING-Modell lassen vermuten, daß die Addition wegen der Raumerfüllung der Methoxy-Gruppen nicht stattfindet.

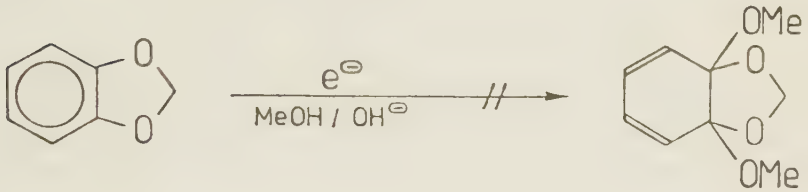
Als nächstes wurde versucht, 3 in die Dihydroverbindung 5 zu überführen, die über einen Ringschluß und nachfolgende Ringverengung[5] das gewünschte Diketon 1 zugänglich machen könnte.

Obwohl in anderen Fällen tetrasubstituierte Cyclobutene glatt reduziert werden konnten[6], gelang die Hydrierung der Verbindung 3 auch unter extremen Bedingungen nicht. Sechsstündiges Hydrieren bei 160 bar Wasserstoffdruck mit Platin- und Palladium-Katalysator ergab nur unverändertes Ausgangsprodukt.
Auch der Reduktionsversuch mittels Diimin, generiert aus dem Azodicarbonsäuremonokaliumsalz und verdünnter Essigsäure[7] bzw. Kaliumhexacyanoferrat(-III) und Hydrazinhydrat[8], gelang nicht.

Offensichtlich ist die Doppelbindung sterisch so sehr abgeschirmt, daß weder der Katalysator noch das Diimin angreifen können.

2.2 Syntheseversuche ausgehend von Benzo[1.3]dioxol

In Analogie zu der sehr glatt verlaufenden, elektrochemischen Reduktion von 1,2-Dimethoxybenzol zu 5,5,6,6-Tetramethoxycyclohexadien-1,3[9] sollte durch Elektrolyse von Benzo[1.3]-dioxol (6) das Cyclohexadien-System 7 zugänglich sein, aus dem nach photochemisch induziertem, intramolekularem Ringschluß auf bekanntem Wege[10] das gewünschte Diketon 1 erhalten werden sollte.

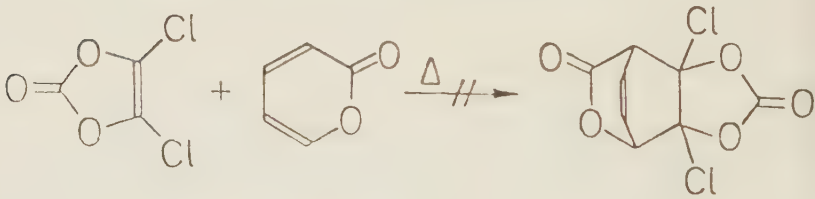


6 7

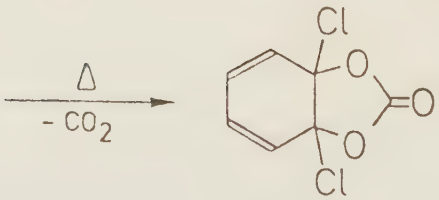
Dreizehnstündige Elektrolyse von 6 am Platin-Drahtnetz führte bei einer Spannung von 8 Volt und zwischen 0,05 bis 4 Ampere variierten Stromstärken nicht zur gewünschten Verbindung (^{1}H-NMR). Eine Identifizierung der tatsächlich gebildeten Produkte fand nicht statt.

2.3 Syntheseversuche ausgehend von Dichlorvinylencarbonat

Dichlorvinylencarbonat (DCVC, 8) ist vor allem von H.-D. Scharf wiederholt zum Aufbau von 1,2-Diketonen verwendet worden[11]. Durch Addition an α-Pyron (9)[12] sollte das Addukt 10 zugänglich sein, das sich thermisch zu 11 decarboxylieren und nach photochemischer Cyclisierung[10] dann zum Diketon 1 abbauen ließe.



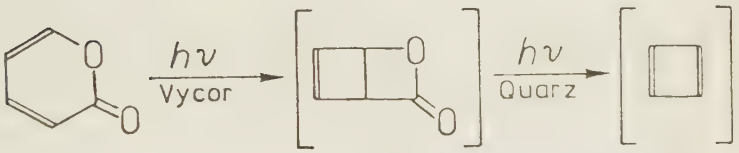
8 9 10



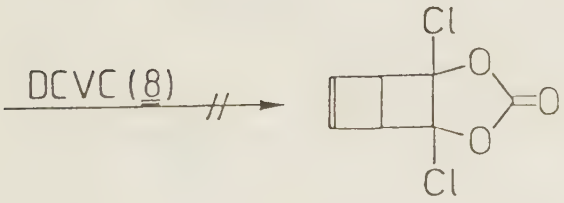
11

Auch unter drastischen Bedingungen konnte jedoch eine Addition von Dichlorvinylencarbonat an α-Pyron nicht erzwungen werden. Selbst Temperaturen von 200°C während 120 Stunden führten nur zu fast unverändertem Dien neben teilweise decarbonyliertem Dichlorvinylencarbonat.

Nach destillativer Aufarbeitung ließen sich im geringen Rückstand NMR-spektroskopisch weder das Additionsprodukt 10 noch das Decarboxylierungsprodukt 11 nachweisen. Es erschien naheliegend, die Addition von Dichlorvinylencarbonat an das gegenüber α-Pyron reaktivere Cyclobutadien (13) zu versuchen. Unter photolytischen Bedingungen wird α-Pyron in das sogenannte "Photopyron" 12 umgewandelt, das unter den Photolysebedingungen zu Cyclobutadien 13 weiterreagiert[13]. Durch Belichtung in Gegenwart von Dichlorvinylencarbonat sollte nun geprüft werden, ob eine Addition zum Cycloaddukt 14 im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion möglich ist.



9 12 13

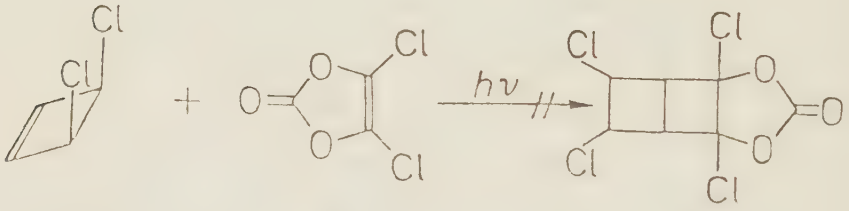


14

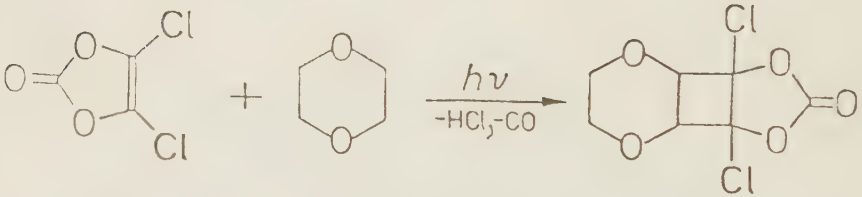
Zu diesem Zweck wurde zuerst das Photopyron in verdünnter, etherischer Lösung generiert und nach Zugabe eines zehnfachen Überschusses Dichlorvinylencarbonat die Belichtung fortgesetzt.

Nach schonender, destillativer Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde jedoch wiederum nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Bei dem Versuch, Substrat 8 photochemisch[14] in 1,4-Dioxan (17) an 3,4-Dichlorcyclobuten (15) zu addieren, wurde nur die Addition an das Lösungsmittel beobachtet.



15 + 8 → 16

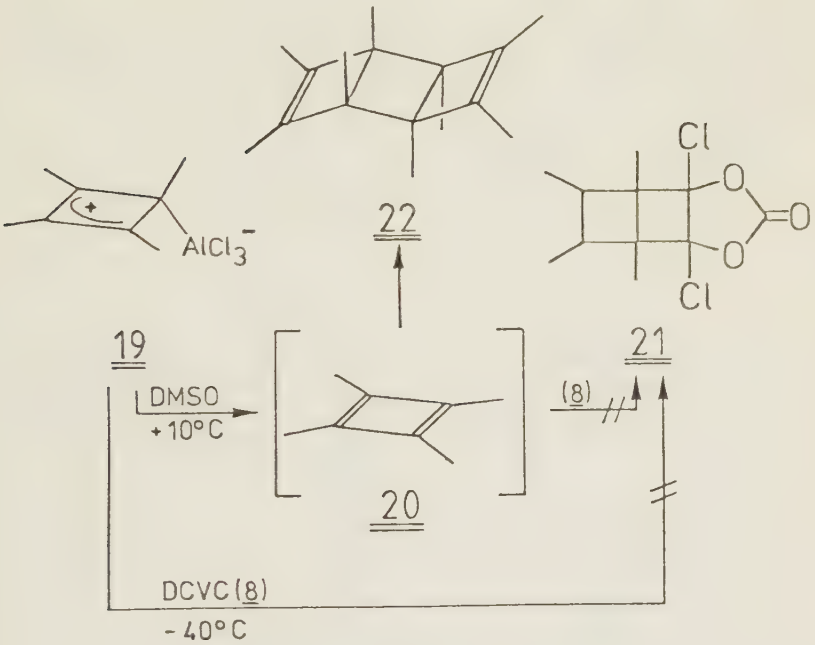


8 + 17 → 18

Die Struktur von 18 ergibt sich aufgrund der im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen Eigenschaften [15].

Diese negativen Ergebnisse deuten an, daß Cycloadditionen an das Dichlorvinylencarbonat nur mit sehr viel reaktiveren Dienen möglich sind. Unter diesem Aspekt erschien das Tetramethylcyclobutadien (20) als interessanter Reaktionspartner.

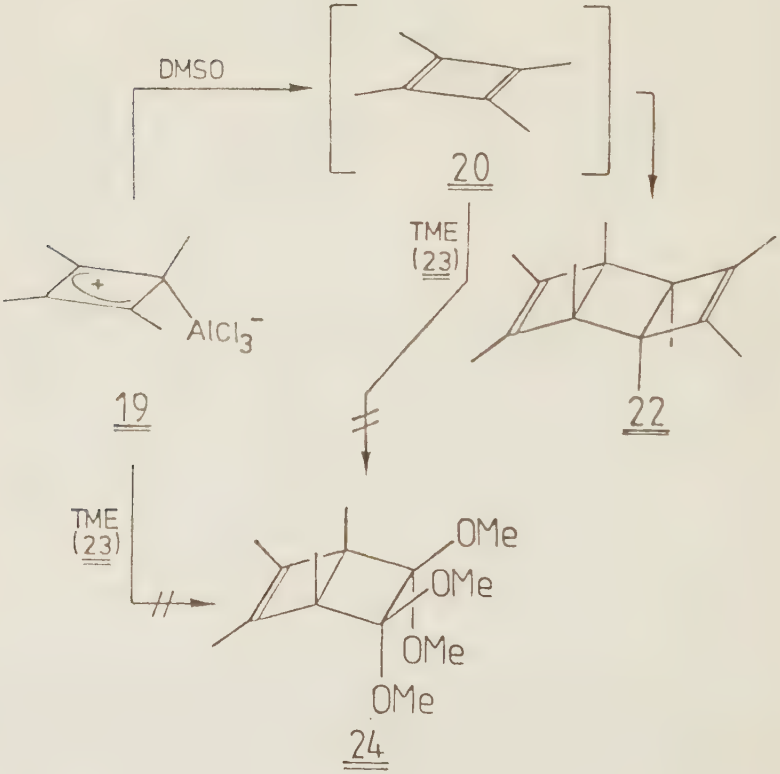
Wie J.B. Koster[16] gezeigt hat, kann dieses aus seinem Aluminiumtrichlorid-Komplex durch Dimethylsulfoxid in Freiheit gesetzt werden.



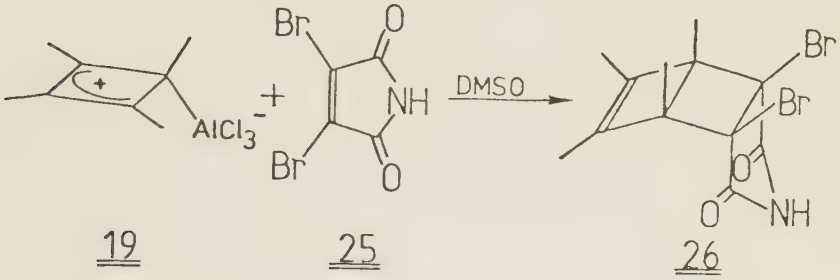
Aber weder durch direkten Umsatz des Komplexes 19 mit einem bis zu 50fachen Überschuß an Dichlorvinylencarbonat bei tiefen Temperaturen[17] noch durch Freisetzen des Tetramethylcyclobutadiens mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Dichlorvinylencarbonat konnte eine Addition erreicht werden.

Es wurde jeweils nur das Dimere 22 des Tetramethylcyclobutadiens und je nach Aufarbeitung unverändertes Dichlorvinylencarbonat oder dessen Hydrolyseprodukt erhalten.

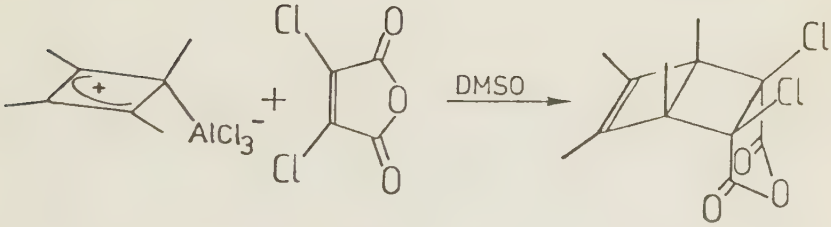
Auch mit Tetramethoxyethylen (TME, 23)[15] wurde unter gleichen Bedingungen wiederum nur das Dimere 22 gebildet.



Um die angewandte Arbeitstechnik zu überprüfen und um Erkenntnisse darüber zu gewinnen, warum die obigen Reaktionen nicht im gewünschten Sinne erfolgten, wurde die analoge Umsetzung mit dem sperrigen, aber sehr viel reaktiveren Dibrommaleinsäureimid (25) wiederholt, wobei in einer Ausbeute von ca. 70 % das erwartete Addukt 26 erhalten wurde.



19 25 26



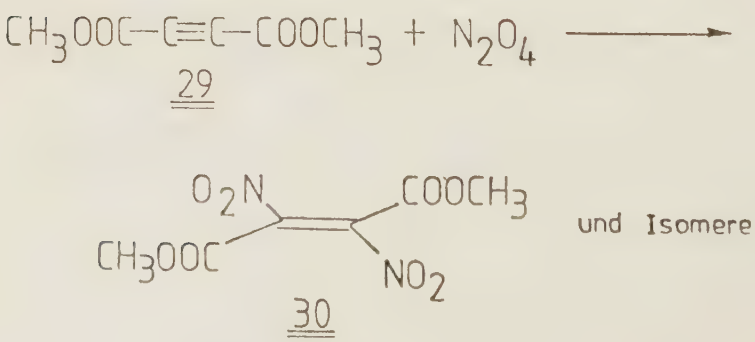
19 27 28

Ebenso problemlos verlief die Umsetzung mit Dichlormaleinsäureanhydrid (27), wenn auch mit niedrigerer Ausbeute (ca. 40 %). Die Strukturen der Addukte 26 und 28 sind aufgrund der im experimentellen Teil angegebenen spektroskopischen Daten abgesichert. Man erhielt in beiden Fällen die endo-Addukte.

Offensichtlich ist das Ausbleiben der Reaktion mit Dichlorvinylencarbonat bzw. Tetramethoxyethylen ausschließlich durch die zu geringe Reaktivität der Doppelbindung bedingt und nicht etwa durch sterische Faktoren.

2.4 Syntheseversuche ausgehend von Dinitrofumarsäuredimethylester

Im Hinblick auf die obigen Befunde ist zu erwarten, daß nur mit sehr reaktiven Dienophilen Addition an das Tetramethylcyclobutadien (20) zu erreichen ist. Unter diesem Aspekt gewinnen nitrosubstituierte Olefine an Interesse, die nach bekannten Methoden in Ketoverbindungen überführbar sein sollten[19]. Das 1,2-Dinitroethen[20] selbst schied wegen seiner nicht leichten Zugänglichkeit aus. Geeigneter erschien stattdessen der bisher unbekannte Dinitromalein- bzw. Dinitrofumarsäureester. In Analogie zur Addition von Distickstofftetroxid an 2-Butin[21] oder 3-Phenylprop-2-incarbonsäuremethylester[22] wurde Acetylendicarbonsäuredimethylester (29) mit Distickstofftetroxid umgesetzt, wobei man 30 durch fraktionierte Kristallisation aus Methylenchlorid in einer Ausbeute von 15 % erhielt.



Die Struktur dieser Verbindung ergibt sich aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften (s. Abb. 1 und 2). Eine intensive Bande bei 1.660 cm^{-1} im Raman-Spektrum deutet auf die angegebene E-Konfiguration. Die Verbindung ist bis zu ihrem Schmelzpunkt von Fp = 101°C stabil.

Abbildung 1

IR-Spektrum von 30 ($CHCl_3$-Lsg., NaCl-Fenster)

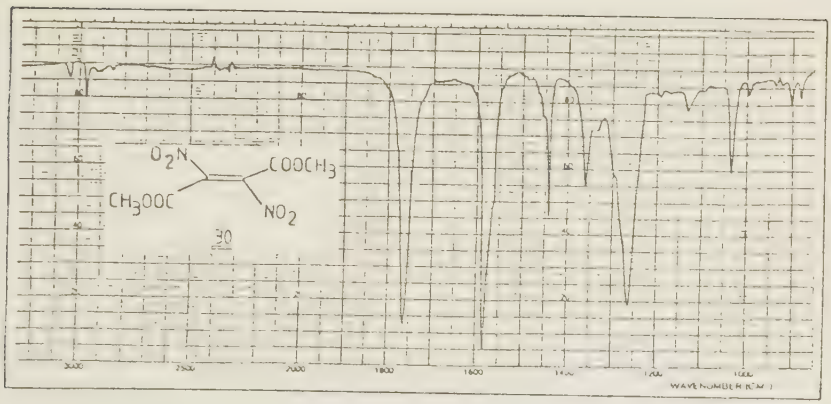
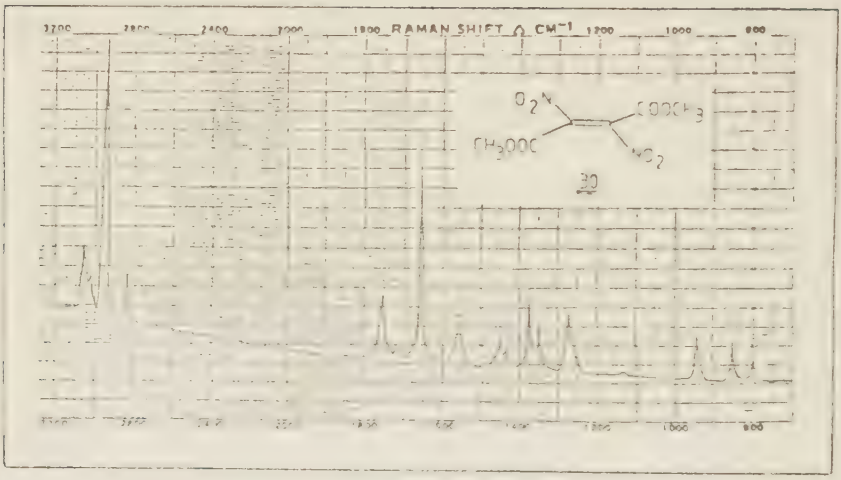
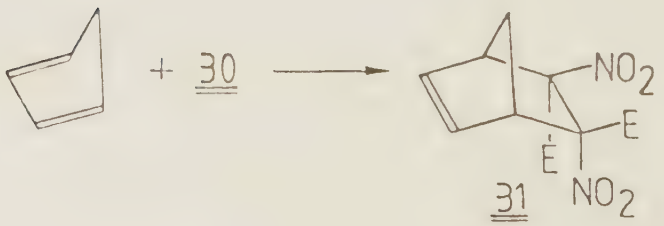


Abbildung 2

Raman-Spektrum von 30



Die Reaktivität dieses Dienophils wurde durch Umsetzung mit verschiedenen Dienen getestet. Mit Cyclopentadien, 2,3-Dimethylbutadien-1,3 und 2-Methylbutadien-1,3 wurden auch unterhalb von 0°C in wenigen Minuten die entsprechenden Diels-Alder-Addukte erhalten.

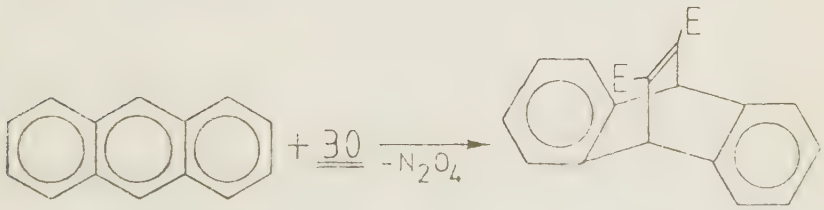


32

33

E = -COOCH$_3$

Mit Anthracen beobachtete man bei Temperaturen oberhalb von 100°C eine Addition, wobei die Reaktion unter Verlust der Nitrogruppen ablief.



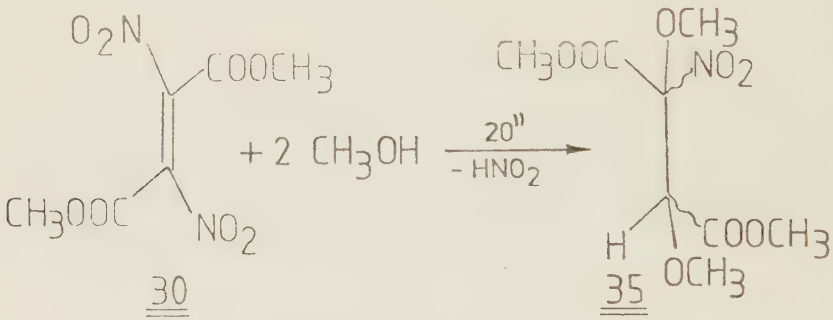
34

E = -COOCH$_3$

Es handelte sich in allen Fällen um thermisch belastbare Festkörper, welche sich problemlos säulenchromatographisch über Kieselgel reinigen ließen. Die Strukturen der Addukte 31 bis 34 ergeben sich aufgrund der spektroskopischen Eigenschaften.

Die spektralen Daten der Verbindung 31 beweisen eindeutig die schon vermutete "E"-Konfiguration des Substrates 30. Diene, wie z.B. Cyclohexadien-1,3 und Furan oder deren methylsubstituierte Analoga, reagierten mit 30 ausschließlich unter Polymerisation, welche offensichtlich durch die immer dem Dienophil anhaftenden Stickstoffdioxid-Spuren initiiert wird.

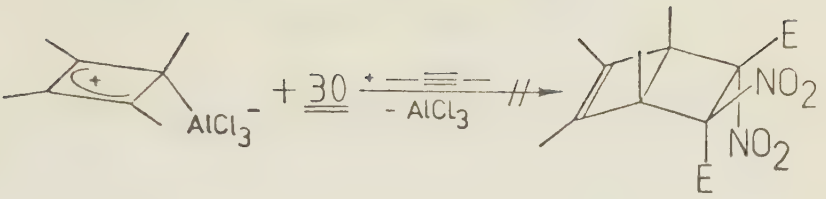
Mit Methanol bildete 30 quantitativ in wenigen Sekunden den bisher unbekannten 2,3-Dimethoxy-2-nitrobernsteinsäuredimethylester (35).



30 35

Ähnliche Reaktionen sind auch schon an anderen 1,2-ungesättigten Nitro-Verbindungen beobachtet worden[20)23)].

Dimethylsulfoxid und Triethylamin setzen aus 30 augenblicklich in exothermer Reaktion Stickstoffdioxid frei. Für die Umsetzung von 30 mit dem Tetramethylcyclobutadien-Komplex 19 wurden daher die Reaktionsbedingungen derart geändert, daß die Addition in Gegenwart eines Überschusses von 2-Butin ablief, um so das Aluminiumtrichlorid abzufangen.

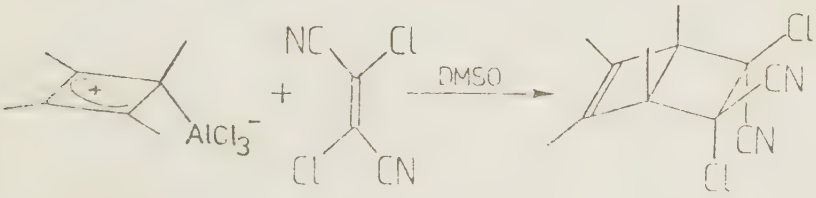


19 36

Das erhoffte Additionsprodukt 36 wurde jedoch nicht beobachtet. Stattdessen fand man auch nach Variation der Konzentration, Zugaberate, Reaktionsdauer und -temperatur bei wäßriger und nichtwäßriger Aufarbeitung jeweils in vergleichbaren Mengen das Dimere 22 des Tetramethylcyclobutadiens, Hexamethylbenzol und polymere Folgeprodukte des Tetramethylcyclobutadiens. Das Dienophil wurde bei den Umsetzungen vollständig zersetzt.

2.5 Syntheseversuche ausgehend von E-1,2-Dichlor-1,2-dicyanoetnylen

Im Hinblick auf seine hohe Reaktivität[24] bietet das 1,2-Dichlor-1,2-dicyanoethylen (37) gute Voraussetzungen zum Aufbau des bicyclischen Systems 38.

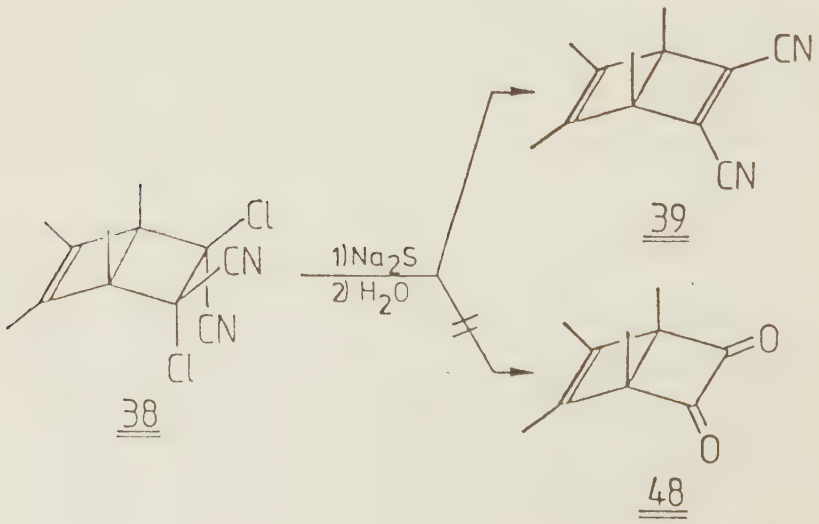


19 37 38

Das Dienophil 37 war durch photolytisch induzierte Chlorierung bei simultaner Chlorwasserstoff-Abspaltung aus Bernsteinsäuredinitril zugänglich[25].

Für die sich anschließende Diels-Alder-Reaktion wurde das Z/E-Gemisch eingesetzt, wobei selektiv das E-Isomere reagierte; das Pendant wurde unverändert zurückgewonnen. Das in 67 % Ausbeute bezogen auf das E-Isomere 37 entstehende Addukt 38 ist in seiner Struktur spektroskopisch abgesichert (s. exp. Teil).

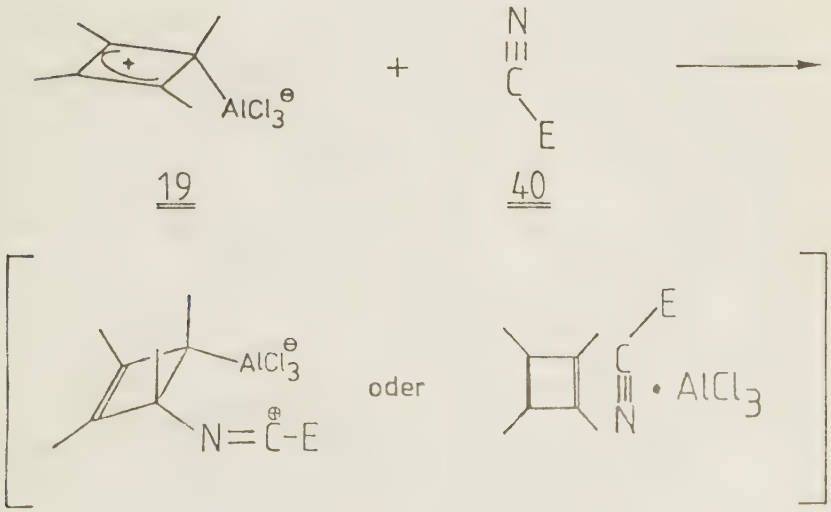
Die anschließende Reaktion[26] mit einem zehnfachen Überschuß an wasserfreiem Natriumsulfid[27] führte selektiv zu einer einzigen Verbindung, die unter optimierten Bedingungen, d.b. bei 60°C Reaktion für 4 Stunden unter Zusatz von 15-Krone-5, in fast quantitativer Ausbeute anfiel. Es handelt sich um einen weißen Feststoff, der sich durch Sublimation bei ca. 40°C im Hochvakuum problemlos reinigen läßt und einen Schmelzpunkt von Fp = 66°C besitzt.



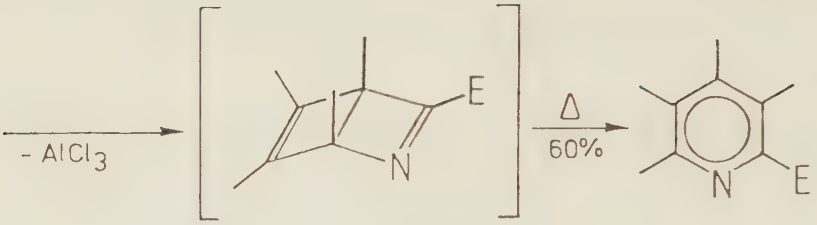
Wie die spektroskopische Analyse beweist, wird jedoch nicht das gewünschte Diketon sondern das bisher unbekannte 1,4,5,6-Tetramethyl-2,3-dicyanobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (39) gebildet.

2.6 Syntheseversuche ausgehend von dem Mono-Ylid des Dikohlenstoffdioxids

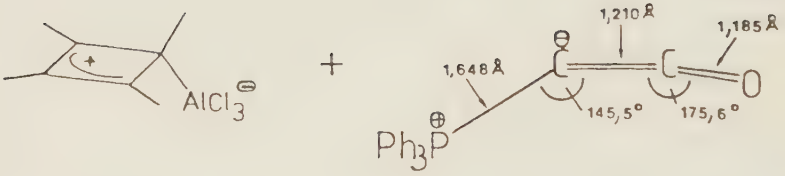
In Analogie zur Addition von Cyanoameisensäureethylester (40) an den Tetramethylcyclobutadien-Komplex 19[28] könnte man erwarten, daß auch das Mono-Ylid des Dikohlenstoffdioxids 41 aufgrund seiner günstigen Molekülgeometrie und vorteilhaften Elektronenverteilung[29] in ähnlicher Weise reagiert. Das Addukt 42 sollte nach konventionellen Methoden in das 1,2-Diketon überführt werden können[31].



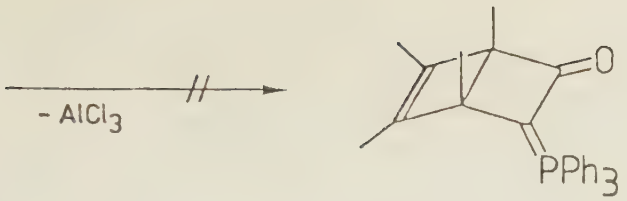
19 40



E = $-COOC_2H_5$

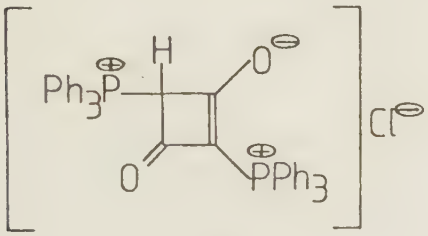


19 41

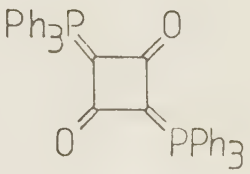


42

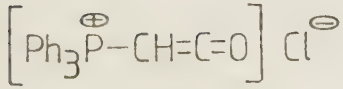
Fügte man das in drei Reaktionsschritten[32] erhältliche Mono-Ylid 41 zu überschüssigem Komplex 19 bei -40°C und gab bei 0°C Dimethylsulfoxid zur Reaktionsmischung, so analysierte man nach wäßriger Aufarbeitung ein 1 : 1-Gemisch aus dimerem Tetramethylcyclobutadien 22 und dem Hydrochlorid 43, aus dem starke Basen das Dimere 44 freisetzten [31].



43



44

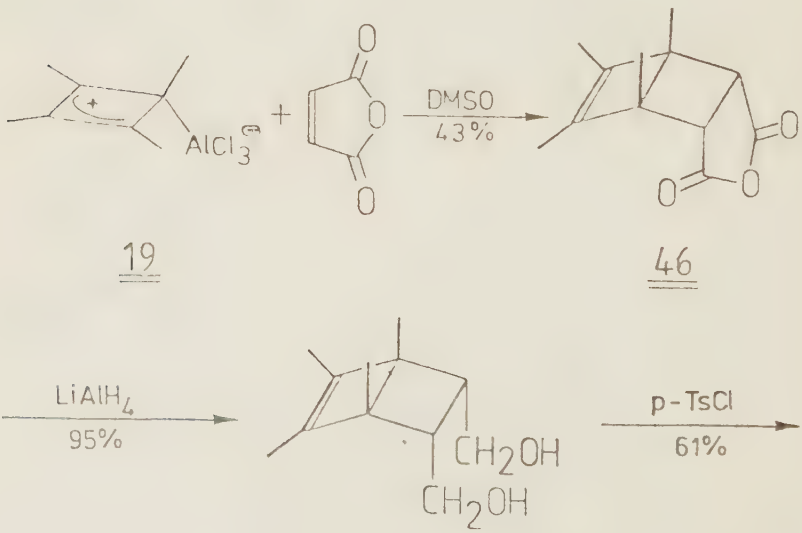


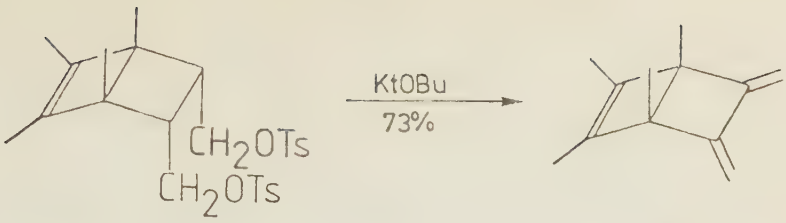
45

Da der Komplex 19 nachgewiesenermaßen gegen trockenen Chlorwasserstoff längere Zeit stabil war, wurde versucht, durch Einleiten von Chlorwasserstoff-Gas vor Zugabe des Dimethylsulfoxids das reaktionsfreudige Intermediärprodukt 45[31] zu erzeugen und an den Komplex zu addieren. Man beobachtete jedoch wie vorher schon dieselben Dimerisationsprodukte 22 und 43.

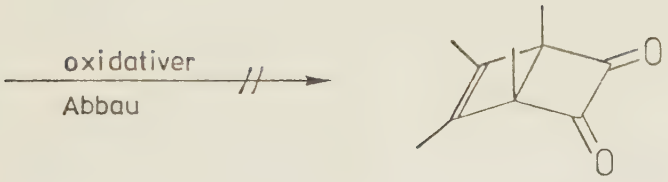
2.7 Syntheseversuche ausgehend von 1,2,3,4-Tetramethyl-5,6-dimethylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des gewünschten Diketons 48 ist der oxidative Abbau[34] der exo-Methylen-Gruppen im Trien 47, wobei dieses auf literaturbekannte Weise in vier Stufen aus dem Aluminiumtrichlorid-Komplex 19 des Tetramethylcyclobutadiens zugänglich ist[35].



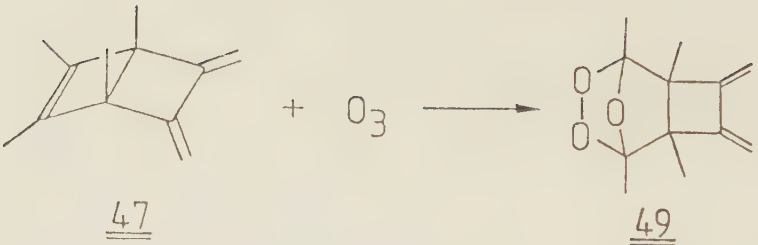


47



48

Ozonolyse[36] von 47 in Methylenchlorid bei -30°C unter Zusatz von Pyridin lieferte eine praktisch einheitliche Substanz, die aufgrund ihrer spektroskopischen Daten als das Ozonid 49 angesprochen werden muß. Die stereochemischen Aspekte der Struktur wurden nicht näher untersucht. 49 erwies sich als thermisch überraschend stabil und konnte daher durch Vakuumdestillation gereinigt werden. Erst oberhalb von 120°C beginnt die Zersetzung der Substanz. Auch gegenüber Reduktionsmitteln wie Dimethylsulfid[37] und Triphenylphosphin[38] ist 49 beständig. Mit Zink in Essigsäure[39] gelang jedoch die Überführung in die Diacetylverbindung 50.



47 49

50

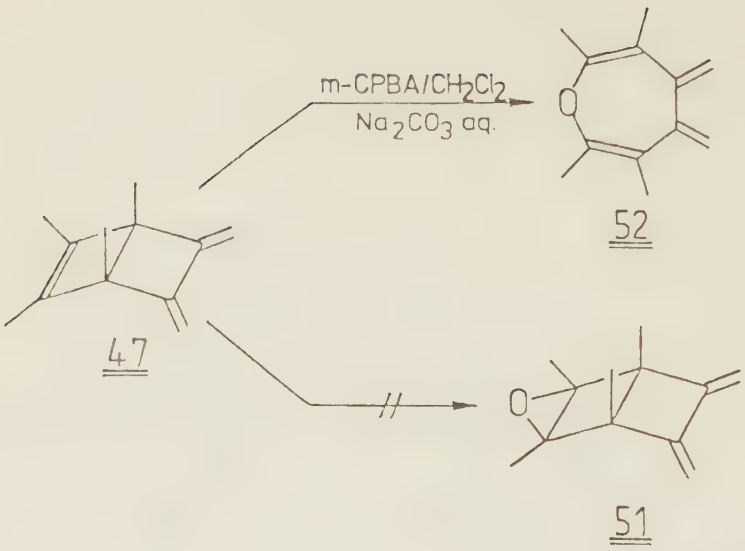
Durch Variation der Ozonolysebedingungen konnte der Reaktionsverlauf nicht beeinflußt werden. Der bevorzugte Angriff des Ozons an der höher substituierten Doppelbindung ist nicht überraschend, wenn man die in Tabelle 1 zusammengestellten Ozonolysegeschwindigkeiten unterschiedlich substituierter Olefine betrachtet.

Tabelle 1

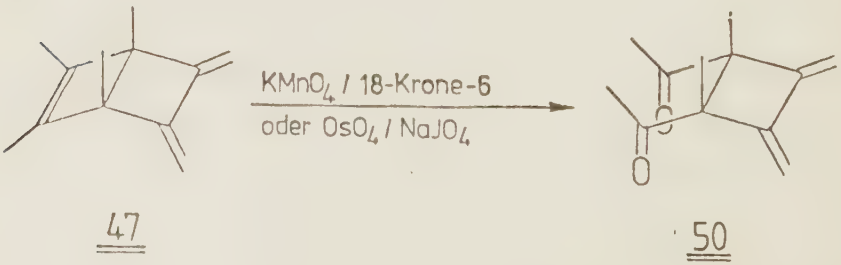
Ozonolysegeschwindigkeiten verschiedener Alkene

Alken	relative Ozonolyseraten[40]
$Cl_2C{=}CCl_2$	k = 1
	74.000
	97.000
	200.000

Augenscheinlich spielen sterische Faktoren hier keine nennenswerte Rolle. Das Reaktionsgeschehen wird ganz dominant von der Elektronendichte der Doppelbindung beherrscht, was den bevorzugten Angriff von Ozon an die tetrasubstituierte Doppelbindung erklärt. Um diese gegenüber Ozon zu schützen, wurde eine Epoxidierung dieser Bindung versucht, wobei davon ausgegangen wurde, daß der Epoxid-Sauerstoff nach dem oxidativen Abbau der exo-Methylen-Gruppen entfernt werden kann. Unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen entstand mit gepufferter m-Chlorperbenzoesäure[41] aus 47 in einer Zwei-Phasen-Reaktion tatsächlich eine einheitliche Substanz, die jedoch aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften als das Oxepin 52 identifiziert wurde.

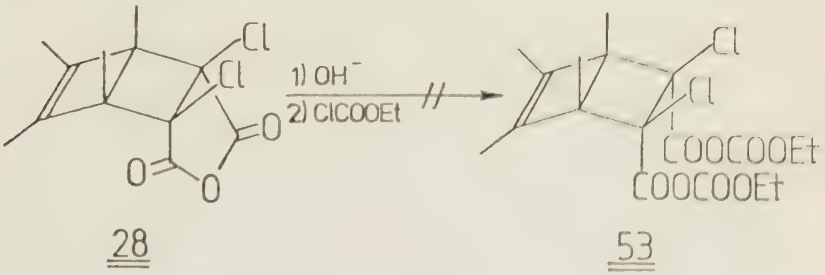


Umsetzung des bicyclischen Trien 47 mit Kaliumpermanganat/18-Krone-6[42] urter aprotischen oder mit Osmiumtetroxid/Natriummetaperjodat[43] unter wäßrigen Bedingungen ergab in hoher Ausbeute das schon beschriebene cis-3,4-Diacetyl-3,4-dimethyl-1,2-dimethylencyclobutan (50).

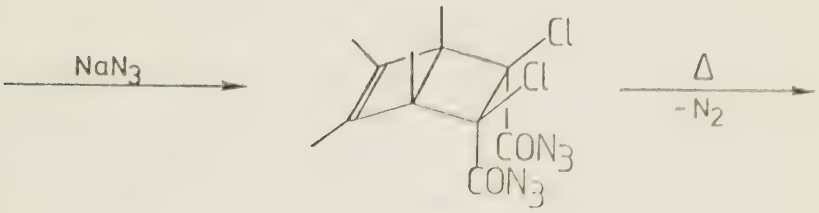


2.8 Syntheseversuche ausgehend von Dichlormaleinsäureanhydrid

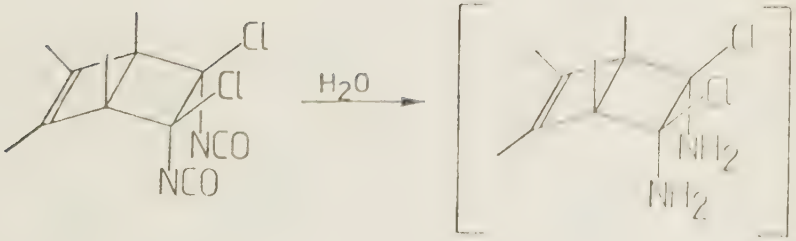
Das schon unter Punkt 2.3 beschriebene Diels-Alder-Addukt 28 sollte auf einem, wenn auch langwierigen Weg grundsätzlich in das gesuchte Diketon 48 überführbar sein[44].



28 53



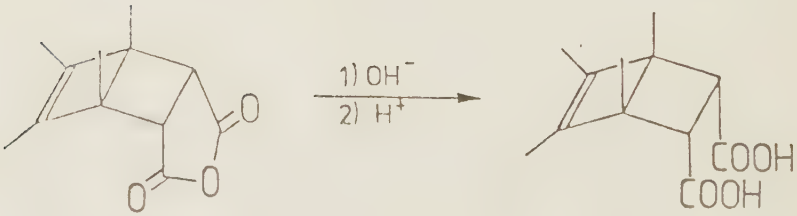
54



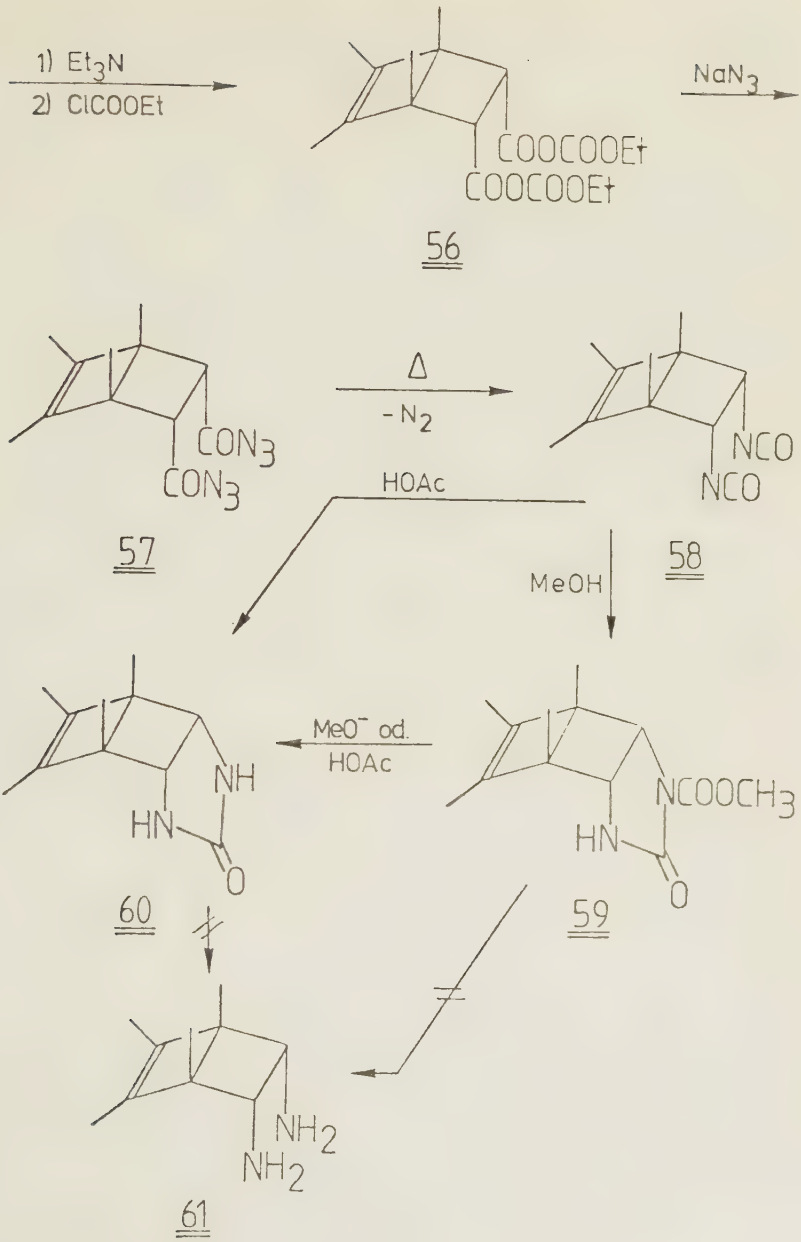
48

Die Verwirklichung der Reaktionsfolge scheiterte jedoch an der Unzugänglichkeit des für die Generierung des Diazids 54 benötigten, gemischten Anhydrids 53. Die Vermutung, daß ein Ausbleiben der Verbindung 53 in der Raumerfüllung der beiden Chlor-Atome begründet liegt, erwies sich als richtig.

Ausgehend vom Anhydrid 46 ließ sich das Diisocyanat 58 problemlos herstellen[33].

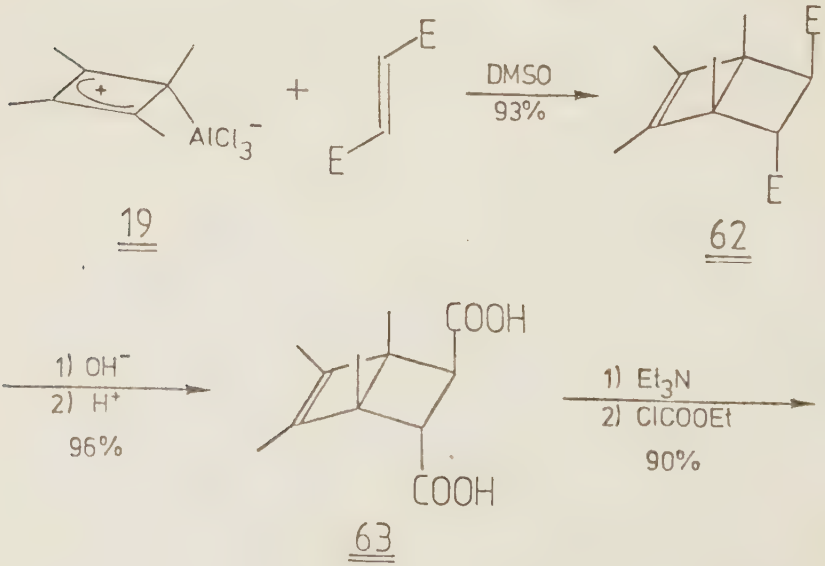


46 55


1) Et3N
2) ClCOOEt
NaN3
COOCOOEt
COOCOOEt
56
CON3
CON3
57
Δ
- N2
NCO
NCO
58
HOAc
MeOH
MeO⁻ od.
HOAc
NH
HN
O
60
NCOOCH3
HN
O
59
NH2
NH2
61

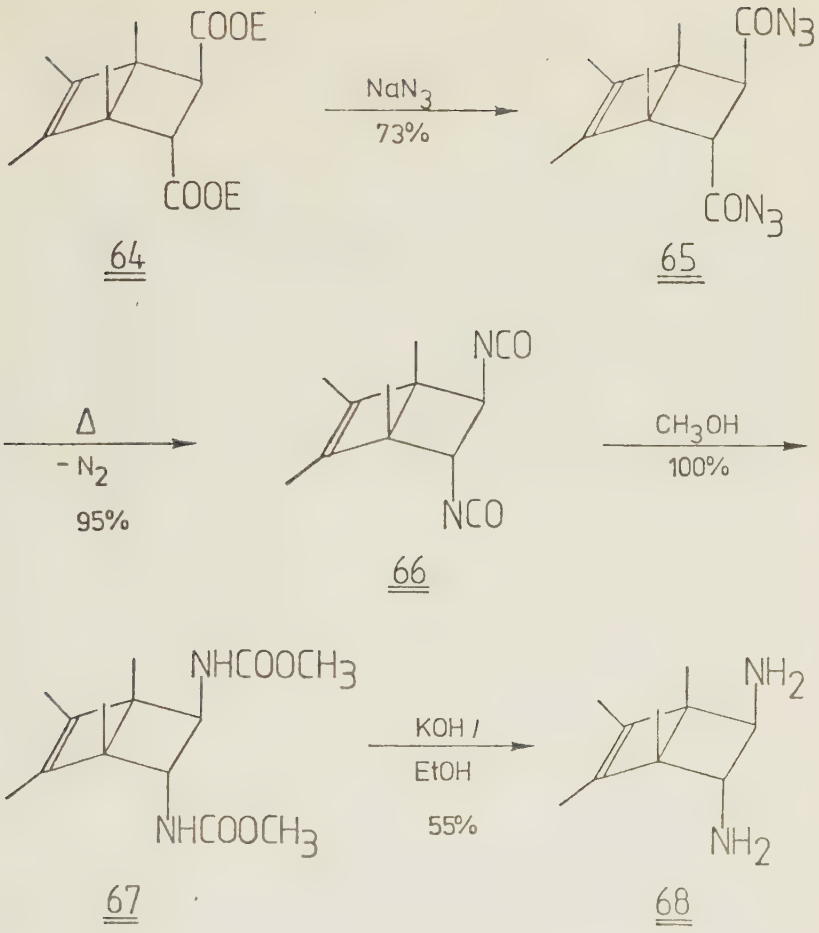
Die Thermolyse des Dicyrbonsäurediazids 57 erforderte Temperaturen von 111°C. Eine konkurrierende elektrocyclische Ringöffnung zum Cyclohexadien-1,3 war im beschriebenen Temperaturbereich noch nicht zu beobachten. Das Diisocyanat 58 fiel ausgehend vom Anhydrid 46 in einer Gesamtausbeute von 63 % an.

Umsatz von 58 mit Methanol[30] führte quantitativ zum Harnstoff-Derivat 59 und mit verdünnter Essigsäure zum Urazol-System 60, das sich auch unter drastischen Bedingungen nicht zum Diamin 61 verseifen ließ[45]. Diese Schwierigkeit sollte durch Generierung eines trans-verknüpften Diisocyanates zu umgehen sein. Reaktion des Tetramethylcyclobutadien-Aluminiumtrichlorid-Komplexes 19 mit Fumarsäurediethylester lieferte das Addukt 62, das nach Verseifung zur Dicarbonsäure 63 mit Chlorameisensäureethylester in das gemischte Dianhydrid 64 überführt werden konnte.



19 62 63

E = $-COOC_2H_5$



Verbindung 64 wurde über das Dicarbonsäurediazid 65 zum Diisocyanat 66 abgebaut. Methanolyse und anschließende Verseifung von 67 mit ethanolischer Kalilauge lieferte nach destillativer Aufarbeitung eine Verbindung, der aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (s. Abb. 3 bis 5) die Struktur des 1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5exo,6endo-diamins (68) zukommt.

Abbildung 3

^{1}H-NMR-Spektrum von 68 (60 MHz, C_6D_6)

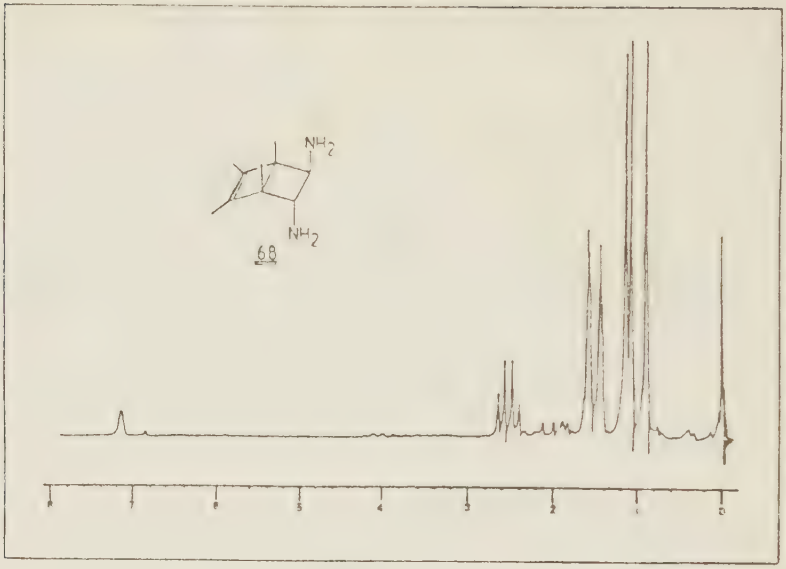


Abbildung 4

^{13}C-NMR-Spektrum von 68 (250 MHz, $CDCl_3$)

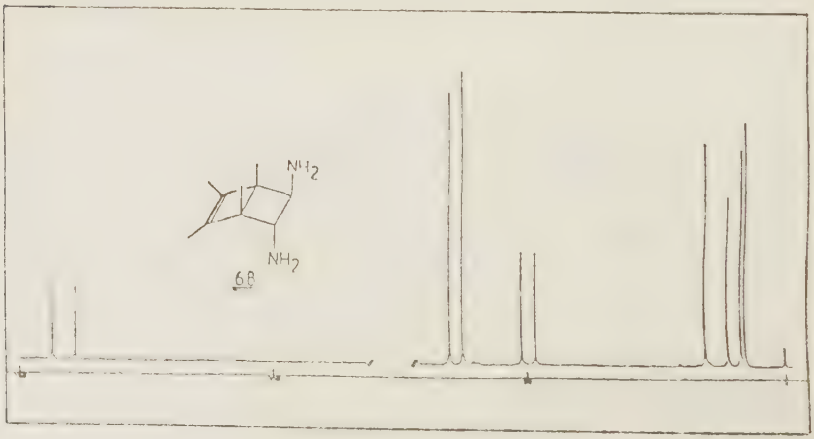
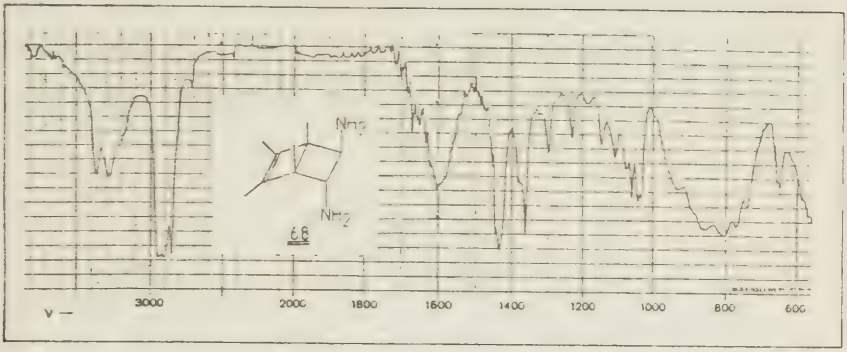


Abbildung 5

IR-Spektrum von 68 (Film, NaCl-Fenster)



Für den Abbau eines Amins zum Keton stehen eine Fülle verschiedener Reaktionen zur Verfügung (s. Tabelle 2).

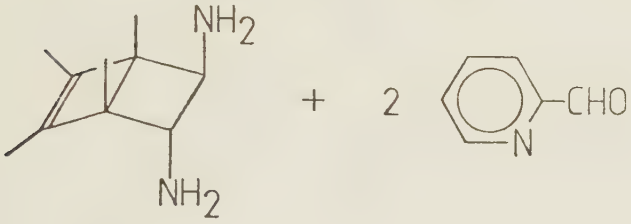
Tabelle 2

Nr.	Reagenzien	Reaktionsbedingungen	Lit.
1	NaOCl	H_2O/CH_2Cl_2, Bu_4NHSO_4-Zusatz, 2 h 20°C	46
2	PhSeOCl	CH_2Cl_2, dann $NaHCO_3$ aq., Extraktion	47
3	H_2O_2/Na_2WO_4	33%iges H_2O_2, 5 h 0°C, Extraktion	48
4	N-Chlor-succinimid/Base	$CHCl_3$, 1 h 0°C, dann 2 h 50°C mit KOMe/MeOH	49
5	$KMnO_4$	in H_2O/t-BuOH/$CaSO_4$, 15" 85°C, Extraktion	50
6	$K_2S_2O_8/Ag^{\oplus}$	5 h 20°C, Extraktion	51
7	Pyridin-2-carb-aldehyd/m-CPBA	1. Molekularsieb 5 Å 2. m-CPBA in CH_2Cl_2, 1 h 0°C	52
8	Ag_2O/J_2	CH_2Cl_2, Ag_2O im Überschuß, 5' 40°C	53

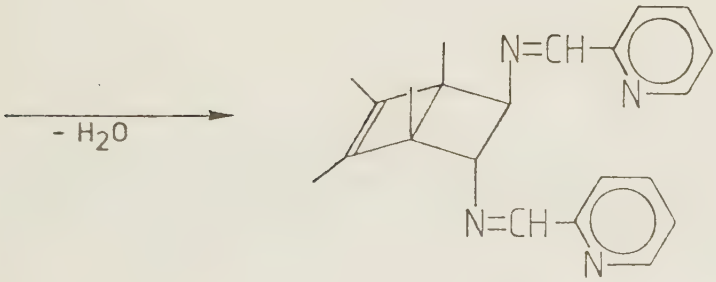
Alle in Tabelle 2 aufgeführten Methoden wurden mit Cyclohexylamin getestet (vgl. exp. Teil). Jedoch gelang es mit keiner dieser Verfahren, aus dem Diamin 68 das gesuchte Diketon 48 zu erhalten.

In allen Fällen wurde das Verschwinden des Substrates 68 beobachtet (Abnahme der ^{1}H-NMR-Signale bei 2,6 und 1,3 ppm), ohne daß die Bildung von Carbonylfunktionen zu erkennen war (IR-Analyse).

Bei der Umsetzung von 68 mit Pyridin-2-carbaldehyd (Methode 7) konnte die Bildung der Schiffschen Base 69 beobachtet werden, die jedoch mit m-Chlorperbenzoesäure nur zu nicht identifizierten Produkten weiterreagierte.



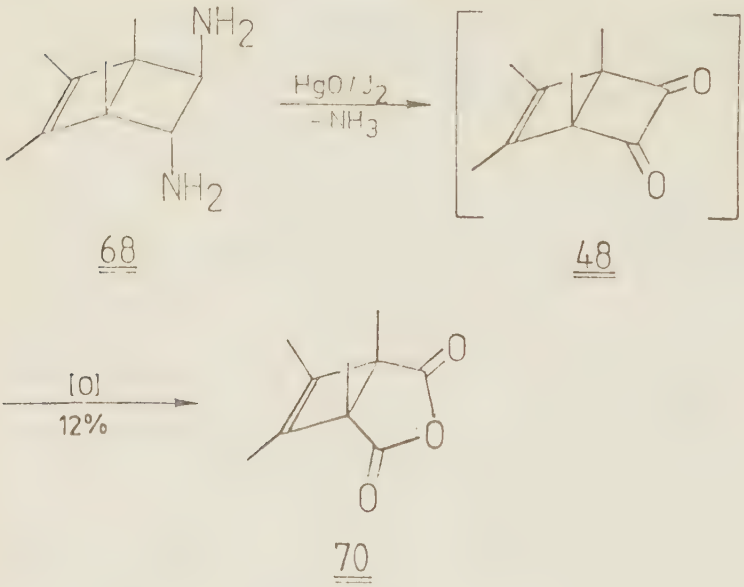
68



69

Ein Hinweis auf die Entstehung des gesuchten Diketons 48 ergibt sich nur aus der Umwandlung des Diamins 68 mit Quecksilberoxid/Jod (ähnlich Methode 8).

Hierbei erhielt man, wenn auch nur in geringen Ausbeuten, das Tetramethylcyclobut-1-en-3,4-dicarbonsäureanhydrid (70), dessen Struktur durch Vergleich mit authentischem Spektrenmaterial[54] abgesichert ist.

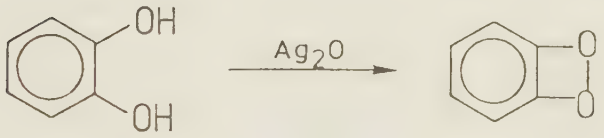


68 48 70

Wenn auch der Verlauf dieser Reaktion im einzelnen nicht abgesichert ist, so wird doch die intermediäre Bildung des Diketons 48 nahegelegt. Dieses reagiert dann in einer der Baeyer-Villiger-Reaktion ähnlichen Weise weiter[55].

3. Versuche zur Synthese von 1,2-Dioxabenzocyclobuten

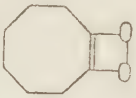
Insbesondere Arbeiten von A. Krebs[56] und N.J. Turro[54] haben gezeigt, daß auch die Ringöffnung von Dioxetanen unter Chemolumineszens abläuft. Diese Beobachtung erweckte das erneute Interesse am 1,2-Dioxabenzocyclobuten (71), das schon 1908 von R. Willstätter[58] beschrieben wurde und bei der Oxidation von 1,2-Dihydroxybenzol mit Silberoxid anfallen soll.



71

Neben den zahlreichen, vergeblichen Versuchen, diese Reaktion unter den angegebenen Bedingungen zu reproduzieren, erscheint es auch im Hinblick auf die geringe Stabilität der 1,2-Dioxetene (s. Tabelle 3) unwahrscheinlich, daß 71 eine bei Raumtemperatur isolierbare Substanz ist[59].

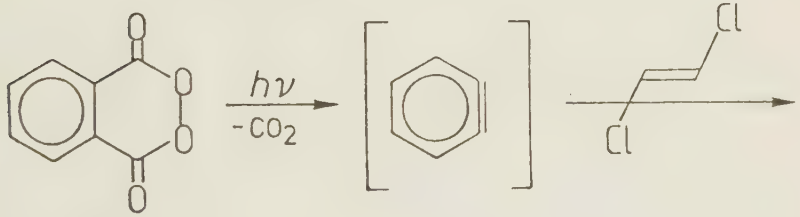
Tabelle 3

Alkin	1,2-Dioxeten	Lit.
	stabil bei - 90°C	60
	 nicht isolierbar	61
R = -H, -OCH_3	nicht isolierbar	56a

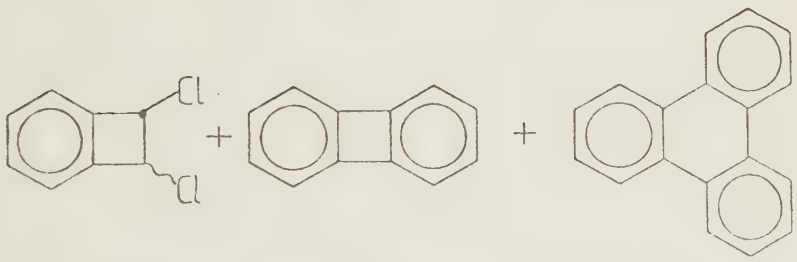
In der vorliegenden Arbeit wurden orientierende Versuche durchgeführt, das Dioxetan 71 durch Addition von Dehydrobenzol (72) an Sauerstoff bei tiefen Temperaturen zu generieren.

72 71

Ein unter diesen Reaktionsbedingungen geeigneter Vorläufer für Dehydrobenzol (72) ist das Phthaloylperoxid (73)[63], welches bei der Photolyse Kohlendioxid abspaltet und das Arin bildet[64]. Anhand der literaturbekannten Addition eines Alkens an Dehydrobenzol[65] wurden die Synthesebedingungen für 72 getestet. Nach 12stündiger Belichtung (HPK 125 W, Philips) der Aceton-Lösung des Peroxids 73 wurde bei 50fachem, molaren Oberschuß an trans-1,2-Dichlorethen das Additionsprodukt 74 in 12 % Ausbeute neben dem Dimeren 75 und Trimeren 76 des Dehydrobenzols erhalten.



73 72



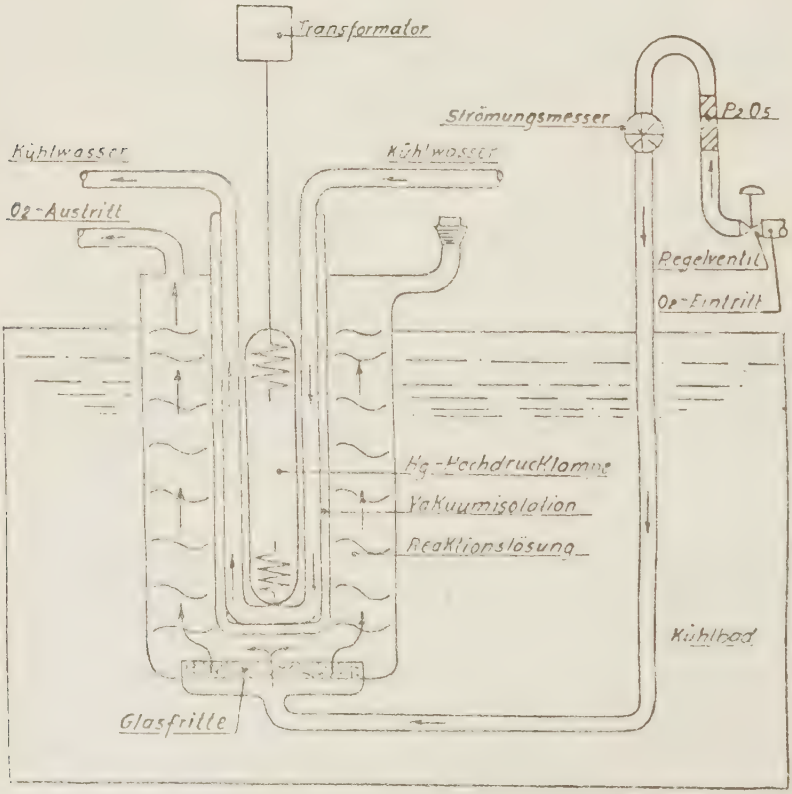
74 75 76

Die Ausbeute hierbei ist unabhängig von der Reaktionstemperatur. Nach angegebener Belichtungszeit war das Peroxid 73 vollständig abgebaut.

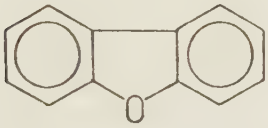
Die analoge Umsetzung mit Sauerstoff erfolgte in der auf Abbildung 6 skizzierten Apparatur.

Abbildung 6

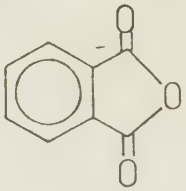
Photolyseapparatur zur Addition von Sauerstoff an Dehydrobenzol



Die 1%ige Aceton-Lösung des Peroxids 73 befand sich in einem extern auf -45°C gekühlten Gefäß, das von einem auf 10 l/h eingestellten, getrockneten Sauerstoffstrom durchperlt wurde. In die Reaktionslösung tauchte ein doppelt isolierter Pyrex-Belichtungsschacht mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 W, Philips). Der Reaktionsverlauf wurde spektroskopisch (^{1}H-NMR) sowie dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 85 Stunden Belichtungszeit fand man außer Spuren des Dimeren 75 bzw. Trimeren 76 als Hauptprodukt mit 40 % das Dibenzofuran (77)[66] neben 30 % Phthalsäureanhydrid (78).



77



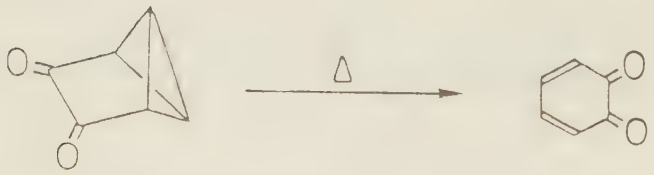
78

Wie Kontrollversuche zeigten, entsteht das Dibenzofuran (77) auch unter sauerstofffreien Bedingungen als Hauptreaktionsprodukt. Da Phthalsäureanhydrid unter den beschriebenen Versuchsbedingungen photostabil ist, kann es als Vorläufer des erhaltenen Furan-Derivates 77 ausgeschlossen werden.

Auch der Zusatz von meso-Tetraphenylporphin[67], 9-Fluorenon[68] und von in eine Polymer-Matrix eingebettetem Bengalrosa B[69] als Sensibilisatoren zur Generierung von Singulett-Sauerstoff hatte keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Mit trans-1,2-Diphenylethen wurde unter analogen Bedingungen die Bildung von Benzaldehyd nachgewiesen, was die Entstehung von Singulett-Sauerstoff sicherstellte.

4. Das 1,2,5,6-Tetramethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,4-dion

Das zu dem Bicyclo 2.2.0 hex-2-en-5,6-dion (1) isomere Tricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,4-dion (79) könnte bei der Thermolyse ebenfalls in einem "verbotenen" Prozeß in das o-Benzochinon (2) übergehen.



79 2

Auch hierbei sollte die Reaktionswärme hinreichend groß sein, um das Chinon 2 in einem elektronisch angeregten Zustand zu generieren, so daß auch für diese Reaktion die Voraussetzungen einer Chemolumineszens gegeben sind.

Während der Grundkörper 79 bisher noch nicht beschrieben wurde, hat H. Hogeveen[36] über die Synthesen des Tetramethylderivates 83 berichtet. Es sollte daher überprüft werden, ob die Thermolyse dieser Substanz möglicherweise mit einer Chemolumineszens-Erscheinung verbunden ist.

4.1 Thermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,4-dion (83)

Die Darstellung von 83 erfolgte nach einer Vorschrift von H. Hogeveen[36] gemäß dem folgenden Schema, wobei das benötigte Hexamethyldewarbenzol (80) über eine Modifikation der Synthese nach W. Schäfer[71] gewonnen wurde.

80

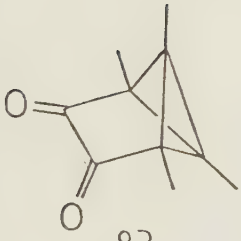
1) Br_2
2) Et_3N
31%

81

O_3
Py / CH_2Cl_2
42%

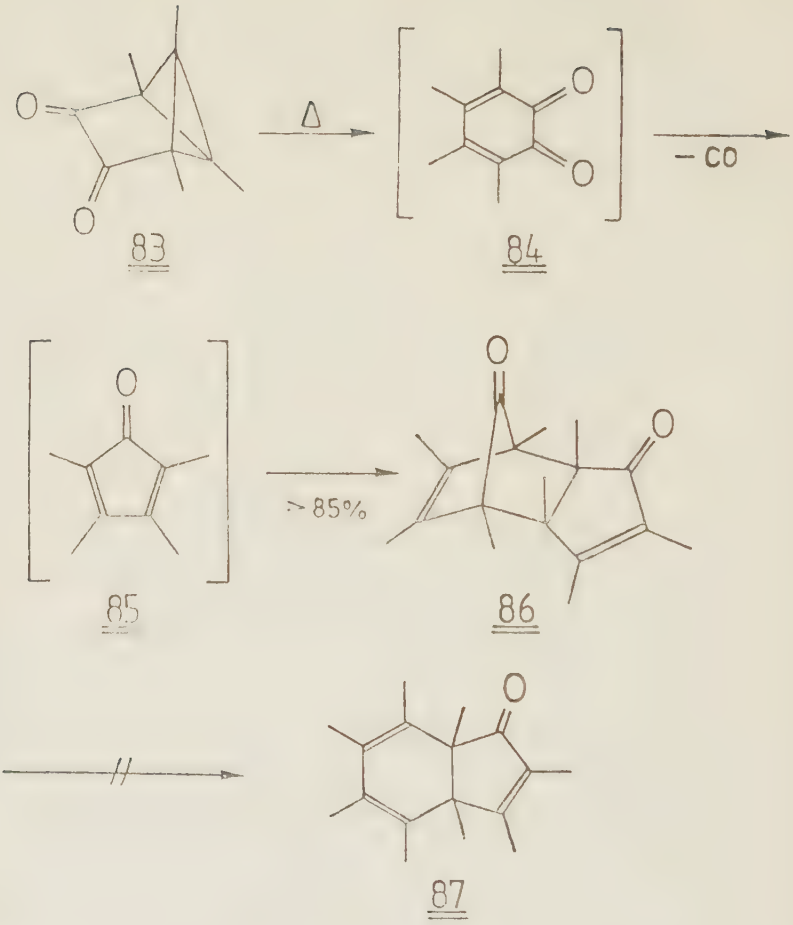
82

O_3
MeOH
42%



83

Die Thermolyse von 83 führte in einem Strömungsreaktor bei 470°C zu einem neuen Produkt, dem aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften die Struktur 86 zukommt[72].



83 84 85 86 87

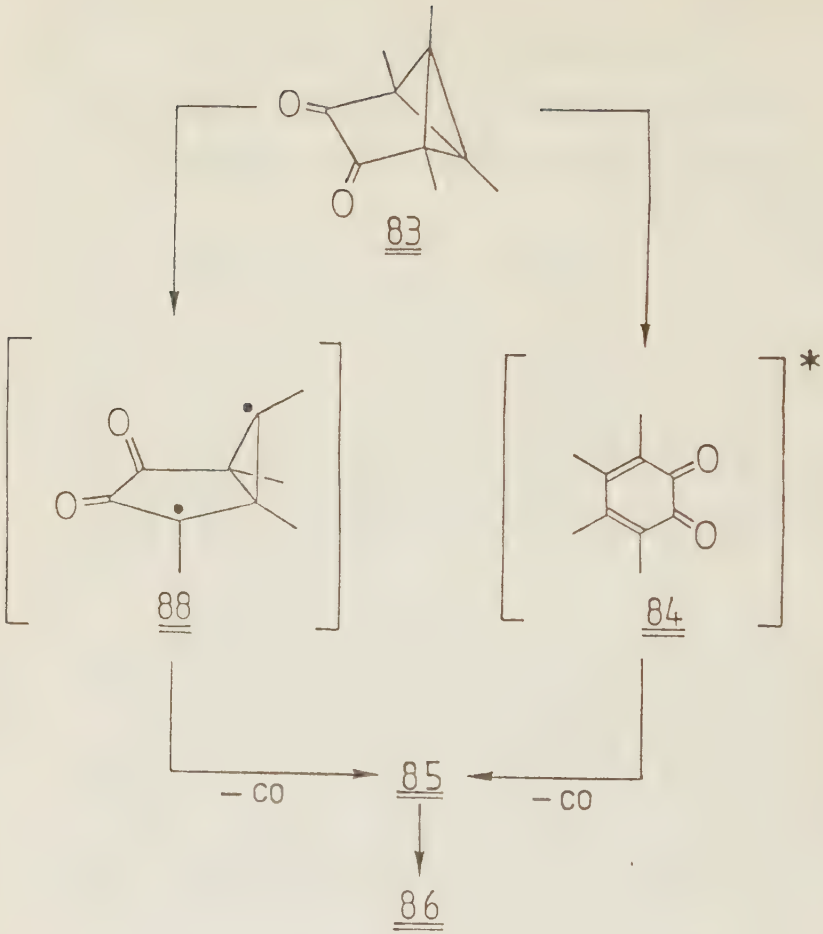
Die Bildung dieses Produktes ist über ein intermediäres Tetramethyl-o-benzochinon (84) denkbar, das durch Decarbonylierung in das Tetramethylcyclopentadienon (85) übergeht, dessen Diels-Alder-Reaktion zum Dimeren 86 führt.

Zur Kontrolle dieser Interpretation wurde das literaturbekannte Tetramethyl-o-benzochinon (84) in vier Reaktionsschritten ausgehend von 1,2,3,4-Tetramethylbenzol hergestellt[73]. Thermolyse von 84 im Strömungsreaktor[74] führte in der Tat bei 650°C zum Dimeren 86, womit der obige Zerfallsmechanismus des Diketons 83 eine überzeugende Stütze findet.

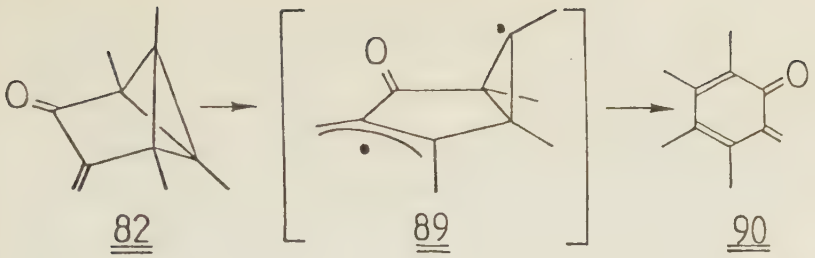
Bemerkenswert bei der Thermolyse des Chinons 84 ist die Bildung von 86 erst bei Ofentemperaturen oberhalb 650°C, obgleich Temperaturen von 470°C im Falle von 83 ausreichen, um eine Decarbonylierung zu initiieren. Da Temperaturen oberhalb von ca. 200°C zu einer Abspaltung von Kohlenmonoxid[75] aus dem Dimeren 86 unter Bildung von 87 führen, 87 jedoch spektroskopisch nicht beobachtet wurde, entsteht das Dimere 86 offensichtlich in der Kondensationszone des Pyrolysereaktors.

Um zu überprüfen, ob die Thermolyse von 83 unter Chemolumineszens erfolgt, wurde das Substrat in Diphenylether gelöst und in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei abgedunkelter Umgebung auf 450°C erhitzt. Hierbei ließen sich keinerlei Lichterscheinungen beobachten. Auch Zugabe von Rubren[76], Anthracen[77] und 9,10-Diphenylanthracen[78] hatten auf diese Versuche keinen Einfluß.

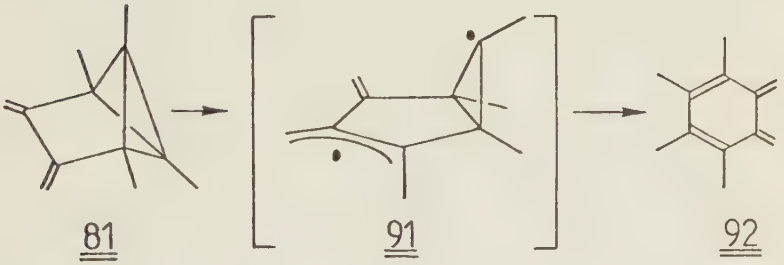
Das Ausbleiben von Chemolumineszens stellt die Frage nach dem Mechanismus der Umlagerung des Diketons 83. Neben der Möglichkeit eines konzertierten Reaktionsverlaufes zu elektronisch angeregtem o-Benzochinon 84 bleibt die Möglichkeit eines mehrstufigen Zerfalls über das Diradikal 88.



Um zwischen diesen Wegen zu entscheiden, erschien es von Interesse, die Aktivierungsparameter der Umlagerung von 83, der entsprechenden Monomethylen-Verbindung 82 sowie der Bismethylen-Verbindung 81 mit denen des gesättigten Grundkörpers zu vergleichen.



82 89 90



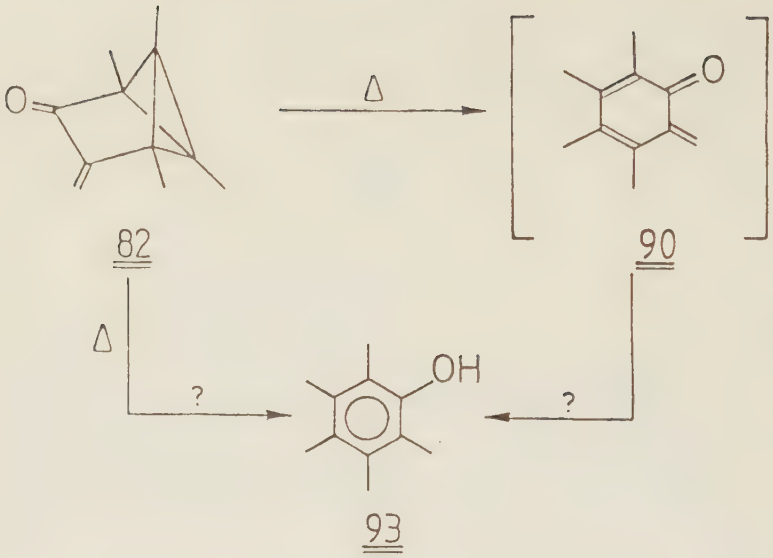
81 91 92

Im Hinblick auf die Resonanzstabilisierung des intermediären Diradikals 88 bzw. 89 und 91 sollte eine deutliche Reaktionsbeschleunigung gegenüber dem Grundkörper, dem Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan, zu beobachten sein[79].

4.2 Thermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3-methylentricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]-hexan-4-on (82)

Die Titelverbindung 82 fiel bei der Synthese des Diketons 83 nach H. Hogeveen[36] an (vgl. Kap. 4.1).

Die Kurzzeitpyrolyse von 82 wurde bei 470°C durchgeführt. Das Pyrolysat bestand zu mehr als 85 % aus einer neuen Verbindung, der aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften die Struktur 93 zukommt[80].

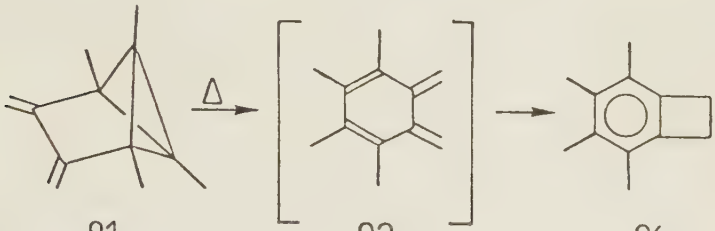


Über die Entstehung des Pentamethylphenols (93) kann keine Aussage gemacht werden. Versuche, intermediär entstehendes Tetramethyl-o-benzochinonmethid (90) in Lösung mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (50facher Überschuß, 2,5 Stunden 230°C) oder Fumarsäuredimethylester (50facher Überschuß, 30 Minuten 260°C) abzufangen, führten nicht zu den erwarteten Diels-Alder-Addukten, sondern neben polymeren Substanzen entstand wiederum nur Pentamethylphenol.

Die unter den gleichen Bedingungen wie für 83 durchgeführten Versuche zur Entdeckung einer Chemolumineszenz führten auch bei 82 zu keinem Erfolg.

4.3 Thermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-dimethylentricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexan (81)

Die Thermolyse des nach einer Vorschrift von H. Hogeveen[70] synthetisierten Tricyclus 81 (vgl. Kap. 4.1) im Strömungsreaktor lieferte bei 480°C zu mehr als 70 % eine Verbindung, der nach spektroskopischer Analyse die Struktur 96 zukommt[81]. Es ist naheliegend, die Entstehung dieser Substanz über ein intermediäres o-Chinodimethan 92 zu formulieren.



81 92 96

Die gaschromatographische Analyse des Pyrolysates deutete auf die Bildung zwei weiterer Produkte, die jedoch nicht identifiziert wurden.

4.4 Kinetik der Umlagerungen von 81, 82 und 83

Die Kinetik der Umlagerung von 81, 82 und 83 wurde im statischen System in der Gasphase in einem thermostatisierten 20l-Pyrexkolben ermittelt[82]. Bei sieben Temperaturen im Bereich von 220°C bis 280°C wurde die Abnahme des Diens 81 gegenüber Naphthalin als innerem Standard durch GC-Analyse verfolgt. Es bildete sich ein neues Produkt, dem nach Vergleich mit authentischem Material aufgrund derselben Retentionszeit die Struktur des Tetramethylbenzocyclobutens 96 zukommt.

Die ermittelten Flächensummen aus 81 und 96 wichen in den einzelnen Meßreihen um ca. 1 % von der Flächensumme des eingesetzten Ausgangsproduktes ab (vgl. exp. Teil). Dies ist möglicherweise auf die nicht bestimmten GC-Faktoren von 81 bzw. 96 zurückzuführen. Da die Massenbalance nicht erfüllt ist, wurde nur die Abnahme des Diens 81 gegenüber Standard berücksichtigt. Die Umlagerung dieser Verbindung folgt unter den im experimentellen Teil näher angegebenen Bedingungen dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die sich auf die Abnahme der thermolysierten Verbindung beziehenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 81

81	
T [°C]	k x 10^4 [s^{-1}]
278,70	46,1
269,72	24,8
259,80	12,3
249,98	6,01
238,56	2,57
230,29	1,33
220,02	0,567

Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten läßt sich nach "least squares"-Analyse[83] durch die Arrhenius-Gleichung[84] beschreiben.

$$k_{81} = (4,6 \pm 0,4) \times 10^{13} \exp\left[-(169,2 \pm 0,3)\frac{kJ}{mol} \;/\; RT\right] s^{-1}$$

$$= (4,6 \pm 0,4) \times 10^{13} \exp\left[-(40,4 \pm 0,1)\frac{kcal}{mol} \;/\; RT\right] s^{-1}$$

Die nach der "Theorie des Übergangszustandes"[85] hieraus nach den Gleichungen (1) bis (3) abgeleiteten Aktivierungsparameter für die mittlere Temperatur T_m sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta H^{\ddagger}_{T_m} = E_A - RT \qquad (1)$$

Aktivierungsentropie:

$$\Delta S^{\ddagger}_{T_m} = R \cdot \ln \frac{h}{e \cdot k} \cdot \frac{A}{T} \qquad (2)$$

Freie Aktivierungsenergie:

$$\Delta G^{\ddagger}_{T_m} = \Delta H^{\ddagger}_{T_m} - T \cdot \Delta S^{\ddagger}_{T_m} \qquad (3)$$

Tabelle 5

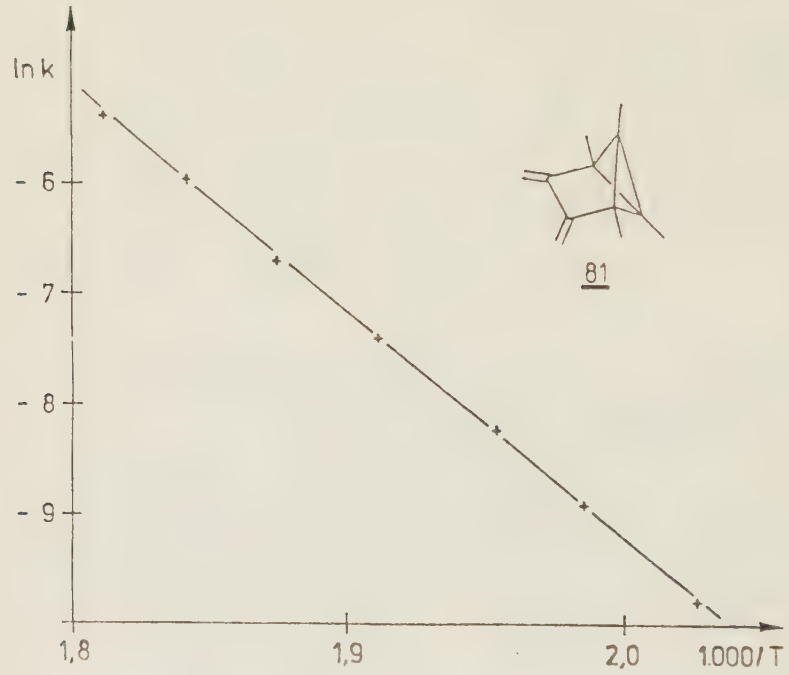
Aktivierungsparameter der Thermolyse von 81

Verbindung	T_m [°C]	$\Delta H^{\ddagger}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])	$\Delta S^{\ddagger}_{T_m}$ [J/K · mol] ([cal/K · mol])	$\Delta G^{\ddagger}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])
81	250	164,9 (39,4)	3,66 (0,87)	163,0 (38,9)

Die folgende Abbildung gibt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten graphisch wieder.

Abbildung 7

Arrhenius-Diagramm der Umlagerung von 81



81

Die Monomethylenverbindung 82 wurde mit Tetralin als innerem Standard versetzt und zwischen 220° und 280°C thermolysiert. Hierbei konnte unter den vorgegebenen Analysebedingungen das in der Kurzzeitpyrolyse von 82 entstehende Pentamethylphenol (93) gaschromatographisch nicht erfaßt werden. Unter den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen folgt die Umlagerung von 82 dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Die in Tabelle 6 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die Abnahme des Substrates 82 gegenüber Standard.

Tabelle 6

Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 82

82	
T[°C]	k x 10^4 [s^{-1}]
279,30	127,5
269,32	66,4
259,35	34,14
251,38	19,51
240,76	9,09
230,24	4,07
220,12	1,84

Die Arrhenius-Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten.

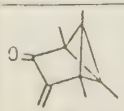
$$k_{82} = (2,8 \pm 0,1) \times 10^{13} \exp\left[-(162,4 \pm 0,2)\frac{kJ}{mol}/RT\right] s^{-1}$$

$$= (2,8 \pm 0,1) \times 10^{13} \exp\left[-(38,8 \pm 0,1)\frac{kcal}{mol}/RT\right] s^{-1}$$

Die nach den Gleichungen (1) bis (3) berechneten Aktivierungsparameter für die mittlere Temperatur T_m sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

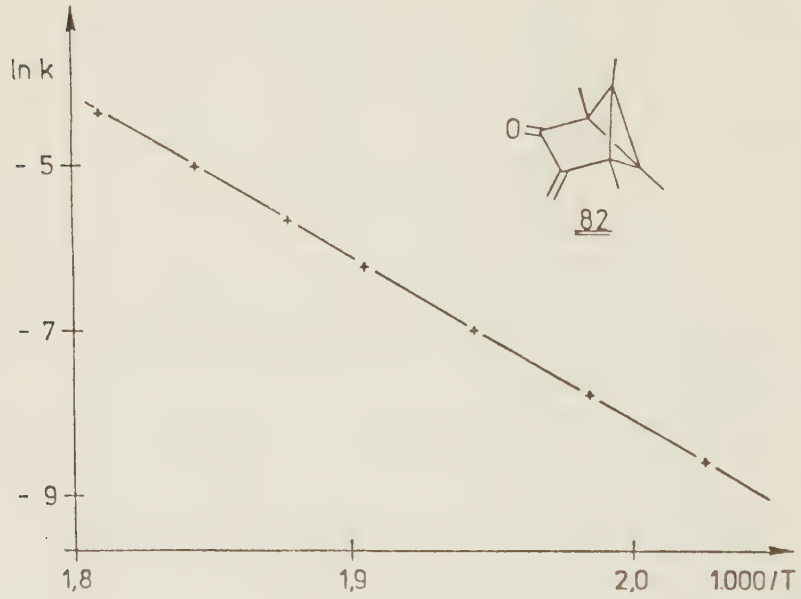
Aktivierungsparameter der Thermolyse von 82

Verbindung	T_m [°C]	$\Delta H^{\ddagger}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])	$\Delta S^{\ddagger}_{T_m}$ [J/K · mol] ([cal/K · mol])	$\Delta G^{\ddagger}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])
 82	250	158,1 (37,7)	- 0,47 (- 0,11)	158,3 (37,8)

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist in Abbildung 8 graphisch wiedergegeben.

Abbildung 8

Arrhenius-Diagramm der Umlagerung von 82



82

Die Abnahme des Diketons 83 gegenüber 1,2-Dimethylnaphthalin als innerem Standard wurde zwischen 230° und 290°C durch GC-Analyse verfolgt. Das erwartete Thermolyseprodukt 86 konnte hierbei analytisch nicht erfaßt werden.

Die Umlagerung von 83 folgt unter den im experimentellen Teil näher ausgeführten Bedingungen dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die Abnahme von 83 gegenüber Standard. Sie sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8

Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 83

83	
T [°C]	k x 10^4 [s^{-1}]
289,27	52,4
279,49	27,8
269,52	15,3
260,30	7,41
251,03	3,91
240,41	1,75
229,24	0,747

Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten beschreibt die Arrhenius-Gleichung.

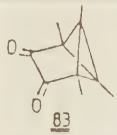
$$k_{83} = (1{,}9 \pm 0{,}7) \times 10^{13} \exp\left[-(167{,}6 \pm 1{,}3)\frac{kJ}{mol} \Big/ RT\right] s^{-1}$$

$$= (1{,}9 \pm 0{,}7) \times 10^{13} \exp\left[-(40{,}0 \pm 0{,}3)\frac{kcal}{mol} \Big/ RT\right] s^{-1}$$

Die Aktivierungsparameter, berechnet nach den Gleichungen (1) bis (3), gehen aus Tabelle 9 hervor.

Tabelle 9

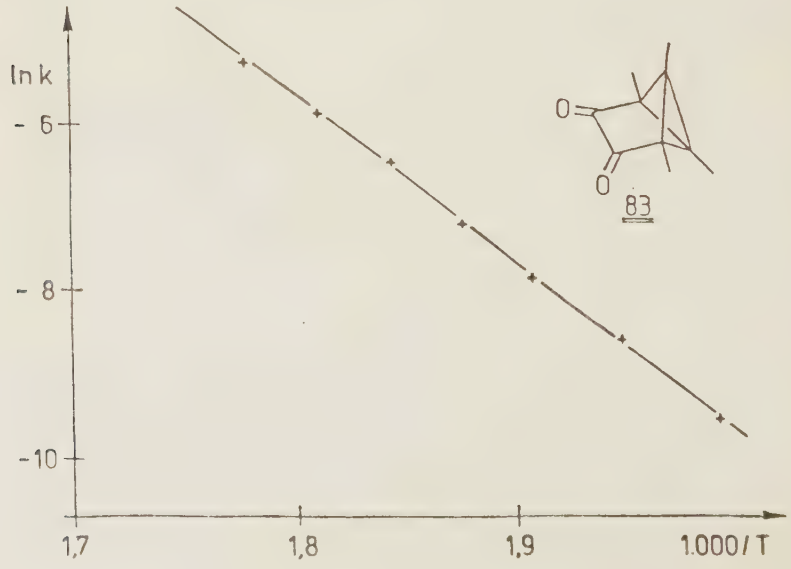
Aktivierungsparameter der Thermolyse von 83

Verbindung	T_m [°C]	$\Delta H^{\neq}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])	$\Delta S^{\neq}_{T_m}$ [J/K · mol] ([cal/K·mol])	$\Delta G^{\neq}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])
 83	260	163,0 (38,9)	- 3,85 (-0,92)	165,1 (39,4)

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten verdeutlicht Abbildung 9.

Abbildung 9

Arrhenius-Diagramm der Umlagerung von 83



M. Christl[18] bestimmte die Aktivierungsenergie des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexans (123) in Lösung zu 174,6 kJ/mol (41,7 kcal/mol, A = 13,6 s^{-1}). Postuliert man eine mehrstufige Umlagerung dieses Systems unter primärem Bruch der C2/C6-Bindung, so sollten Gruppen, die das resultierende Diradikal stabilisieren, eine Reaktionsbeschleunigung bewirken. Legt man eine normalerweise beobachtete Allylstabilisierungsenergie von 50 bis 54 kJ/mol (10 bis 12 kcal/mol) zugrunde[79], müßte die in der Mono-Methylen-Verbindung 82 mit dem Radikal-Zentrum an C2 in Resonanz tretende Doppelbindung die Aktivierungsenergie der Umlagerung dieser Verbindung auf ca. 121 bis 125 kJ/mol (30 bis 32 kcal/mol) absenken. Tritt, wie in der Bis-Methylen-Verbindung 81, eine weitere Doppelbindung in Konjugation zum Radikal-System, sollte eine zusätzliche Absenkung der Aktivierungsenergie die Folge sein. Man beobachtet jedoch, daß die Umlagerungsreaktionen von 81, 82, 83 und 123 in ihrer Geschwindigkeit kaum voneinander abweichen.

Von einer Reihe Verbindungen ist bekannt, daß deren vollständig methylsubstituierte Analoga sich mit höherer Aktivierungsenergie umlagern (vgl. Tab. 10). Um zu überprüfen, ob der Substituenteneinfluß eine Erklärung für die Höhe der Aktivierungsenergien von 81, 82 und 83 bietet, wurden die Kinetik der Umlagerung des 1,2,3,4,5,6-Hexamethyltricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexans (101) sowie des 1,2,4,5,6-Pentamethyl-3-methylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans (100) durchgeführt.

101

100

Die Beschreibung der Synthesen dieser Verbindungen und Untersuchungen zur Stereochemie ihrer Thermolyseprodukte erfolgen in Kapitel 5.1.

Tabelle 10

Aktivierungsenergien verschiedener Bicyclo[2.2.0]hexan-Systeme

Edukt	Produkt	E_A [kJ/mol] ([kcal/mol])	Literatur
		176 (42)	116
		138,2 (33,0)	118
		155,7 (37,2)	120
		98,8-108,0 (23,6-25,8)[a]	121

[a] Kinetik in Lösung

4.5 Kinetik der Umlagerungen von 101 und 100

Die Kinetik der Umlagerung der Substanzen 101 und 100 im statischen System erforderte wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen Säurekatalyse besondere Maßnahmen. Es erwies sich als notwendig, vor jeder neuen Meßreihe die gesamte Apparatur zu desaktivieren (vgl. exp. Teil).

Bei fünf Temperaturen zwischen 320° und 375°C wurde die Abnahme der Verbindung 101 gegenüber Indan als innerem Standard durch GC-Analyse verfolgt.

101 102

Da die ermittelten Flächensummen aus 101 und 102 in den fünf Meßreihen bis zu ca. 20 % gegenüber der Flächensumme des eingesetzten Ausgangsproduktes nach unten abwichen (siehe exp. Teil), ist die Massenbalance nicht erfüllt. Da eine Bestimmung der GC-Korrekturfaktoren durch Eichung nicht durchgeführt wurde, konnte nur die Abnahme von 101 gegenüber Standard ermittelt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 101 gehen aus Tabelle 11 hervor.

Tabelle 11

Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 101

101	
T [°C]	k x 10^4 [s^{-1}]
374,67	16,5
364,90	9,01
349,44	3,40
333,59	1,23
319,51	0,496

Verbindung 101 lagert sich unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung folgend um.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten resultiert über eine "least squares"-Analyse folgende Arrhenius-Gleichung.

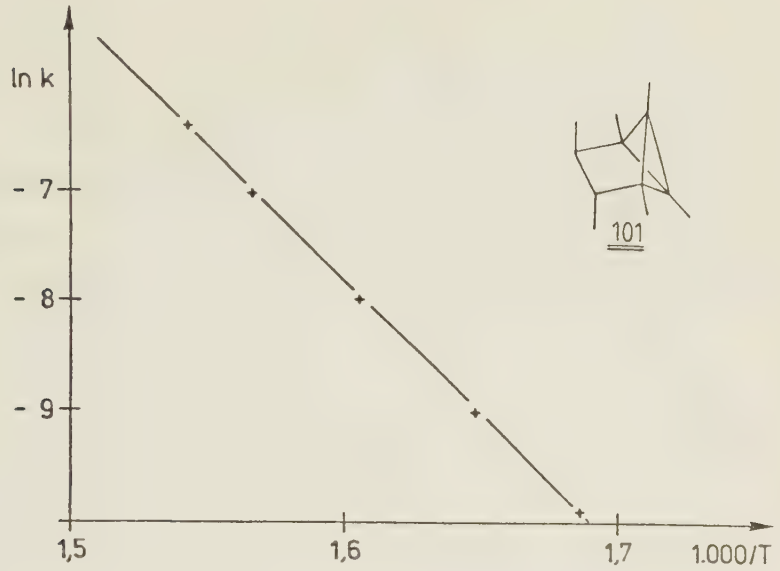
$$k_{101} = (3,7 \pm 1,9) \times 10^{13} \exp\left[-(203,1 \pm 2,1)\frac{kJ}{mol} / RT\right] s^{-1}$$

$$= (3,7 \pm 1,9) \times 10^{13} \exp\left[-(48,5 \pm 0,5)\frac{kcal}{mol} / RT\right] s^{-1}$$

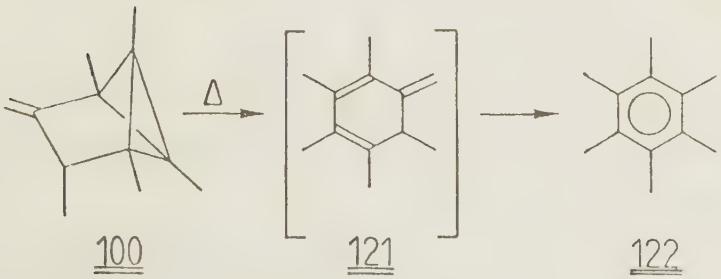
Die nach den Gleichungen (1) bis (3) abgeleiteten Aktivierungsparameter sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die graphische Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erfolgt in der Abbildung 10.

Abbildung 10

Arrhenius-Diagramm der Umlagerung von 101



Die Abnahme der Mono-Methylen-Verbindung 100 bei neun Temperaturen im Bereich von 235° bis 315°C wurde gaschromatographisch gegen cis-Decalin als innerem Standard ermittelt.



Durch Vergleich mit authentischem Material konnte sichergestellt werden, daß Hexamethylbenzol (122)[41a)71)] als einziges Umlagerungsprodukt entsteht. Dieses ist als das Folgeprodukt des unter den vorgegebenen Versuchsbedingungen nicht stabilen exo-Methylencyclohexadiens 121 zu formulieren[88)].

Unter den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen folgt die Umlagerung von 100 dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten der Thermolyse von 100 beziehen sich auf die Abnahme des Ausgangsproduktes gegenüber Standard (vgl. Tab. 12).

Tabelle 12

Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 100

100	
T [°C]	k x 10^4 [s^{-1}]
314,39	65,4
304,47	39,5
294,80	21,2
285,53	11,5
275,26	5,93
266,08	3,24
256,36	1,66
246,39	0,824
235,27	0,318

Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten beschreibt die Arrhenius-Gleichung.

$$k_{100} = (4,5 \pm 1,4) \times 10^{12} \exp\left[-(166,8 \pm 1,3)\frac{kJ}{mol} \,/\, RT\right] s^{-1}$$

$$= (4,5 \pm 1,4) \times 10^{12} \exp\left[-(39,8 \pm 0,3)\frac{kcal}{mol} \,/\, RT\right] s^{-1}$$

Die Aktivierungsparameter, berechnet nach den Gleichungen (1) bis (3), sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13

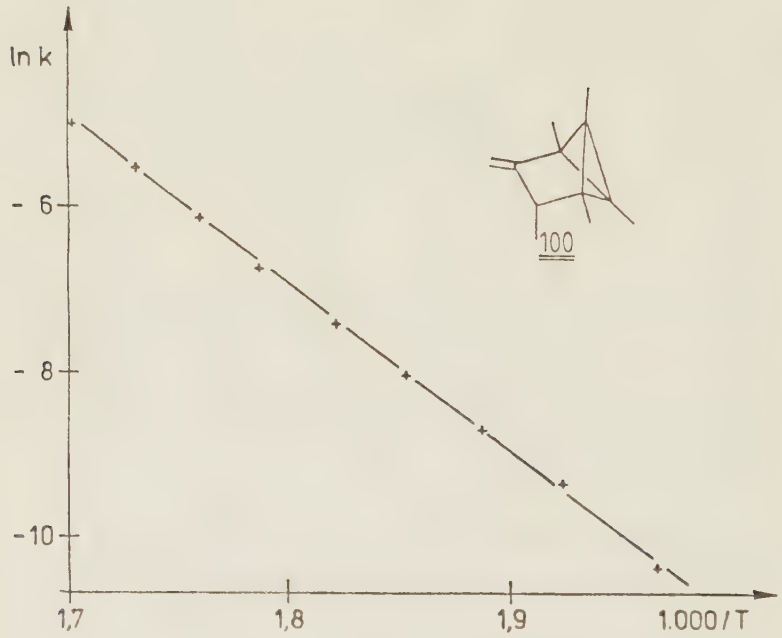
Aktivierungsparameter der Thermolyse von 101 und 100

Verbindung	T_m [°C]	$\Delta H^{\neq}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])	$\Delta S^{\neq}_{T_m}$ [J/K · mol] ([cal/K.mol])	$\Delta G^{\neq}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])
101	350	197,9 (47,3)	0,39 (0,09)	197,7 (47,2)
100	275	162,2 (38,8)	- 16,06 (-3,84)	171,0 (40,8)

Die graphische Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird aus Abbildung 11 ersichtlich.

Abbildung 11

Arrhenius-Diagramm der Umlagerung von 100



Die Höhe der Aktivierungsenergie des asymmetrisch substituierten Tricyclus 100 von 166,8 kJ/mol (39,8 kcal/mol) fügt sich in die Reihe der in dieser Arbeit für andere Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-Systeme ermittelten Werte gut ein.

Die um 28,5 kJ/mol (6,8 kcal/mol) gegenüber dem Grundkörper höhere Aktivierungsenergie des Tricyclus 101 liegt offensichtlich im Substituenteneinfluß begründet.

Vergleichbare Unterschiede in den Aktivierungsenergien sind auch von verschiedenen Bicyclo[2.2.0]hex-2-enen bekannt. Weitere Untersuchungen zu diesem Problemkreis erfolgen in Kapitel 6.

5. Stereochemie der thermischen Umlagerung des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan-Systems

Für den Mechanismus der Ringöffnung des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans sind Untersuchungen mit Derivaten von Interesse, bei denen die Kohlenstoffe C-3 und C-4 überbrückt sind.

125 M. Christl[18])

126 J. Meinwald[90])

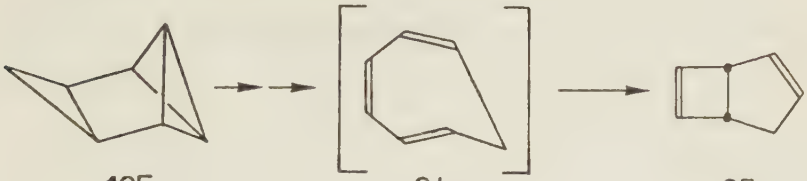
127 J. Meinwald[90])

128 M. Christl[91])

129 M. Christl[91])

Von besonderer Bedeutung ist hier die Verbindung 125, deren Thermolyse von M. Christl[18]) genau untersucht wurde und die zu Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien 95 führt.

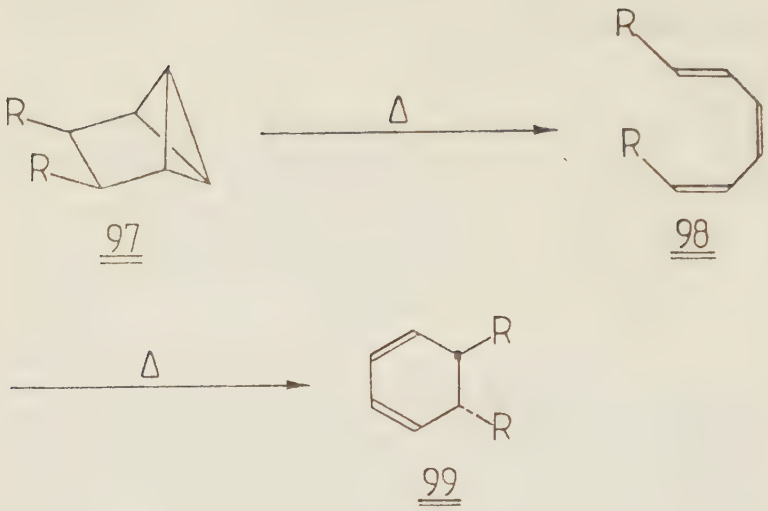
Die Bildung dieser Verbindung wurde von M. Christl über ein vorgelagertes cis,cis,trans-1,3,5-Cycloheptatrien 94 erklärt, das dann im Sinne einer konrotatorischen Cyclisierung zum beobachteten Produkt weiterreagiert.



125 94 95

Ein cis,cis,trans-Cycloheptatrien kann nicht einer konzertierten Reaktion entstammen; das wird einmal durch die Orbitalsymmetrie[92] ausgeschlossen und auch durch die Aktivierungsenergie für die Umlagerung von 125 angedeutet, die nur unwesentlich kleiner als die des Grundkörpers ist (38,5 zu 41,7 kcal/mol)[18]. Bei einem synchronen Prozeß hätte man erwartet, daß sich die im Reaktionsverlauf freiwerdende Zusatzringspannung des Dreirings deutlich in einer Senkung der Aktivierungsenergie manifestiert. Das ist nicht der Fall. Die Öffnung des Dreiringes erfolgt augenscheinlich nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Wenn in der Tat ein cis,cis,trans-Cycloheptatrien bei der Thermolyse von 125 durchlaufen wird, dann ist für die Isomerisierung des Grundkörpers 97 die intermediäre Bildung eines 1,3,5-Hexatriens 98 nicht auszuschließen, das unter den Reaktionsbedingungen dann zu dem beobachteten 1,3-Cyclohexadien 99 weiterreagiert[93].

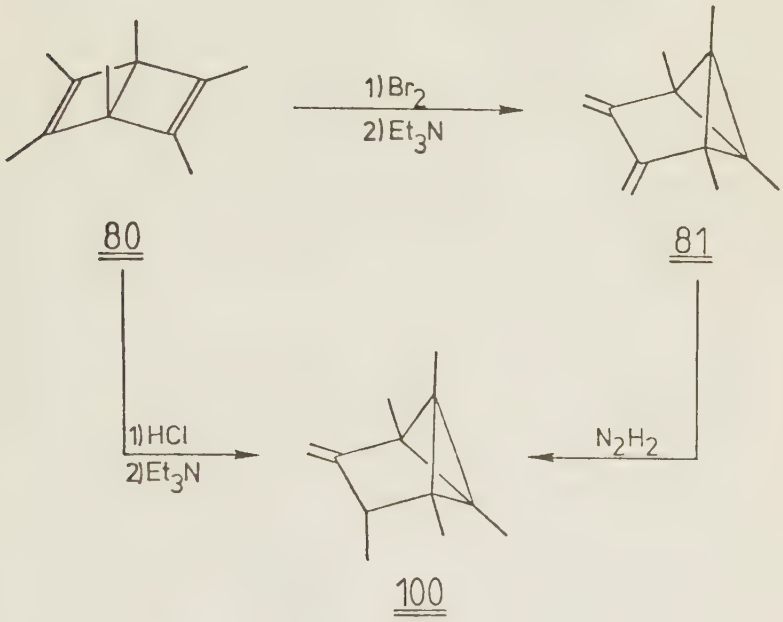


Ein solcher Reaktionsverlauf sollte sich an seinen stereochemischen Konsequenzen zu erkennen geben. In Analogie zur Öffnung von 125 sollte dann ein cis-substituiertes Derivat 97 zu einem cis,cis,trans-1,3,5-Hexatrien 98 führen, das zum trans-substituierten 1,3-Cyclohexadien 99 weiterreagieren sollte.

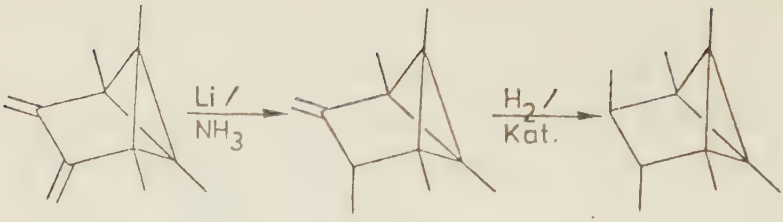
Um zu überprüfen, ob das tricyclische System 97 diesem Mechanismus gehorcht, wurde die Thermolyse des permethylierten Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]-hexans 101 untersucht.

5.1 Thermolyse von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (101)

Als geeigneter Vorläufer für die Titelverbindung 101 erschien das literaturbekannte 1,2,4,5,6-Pentamethyl-3-methylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan (100). H. Hogeveen[7)70)] beschreibt die Synthese dieser Verbindung alternativ vom Hexamethyldewarbenzol (80) oder Dien 81 ausgehend.



Versuche, diese Reaktionen zu reproduzieren, führten bei Einwirkung von Chlorwasserstoff/Triethylamin auf 80 ausschließlich zu den auch schon von Hogeveen in dieser Reaktion beschriebenen Umlagerungsprodukten[94)]. Da auch 81 mit Diimin nicht das Reduktionsprodukt ergab, wurde nach W.F.J. Huurdemann[95)] die Reaktion von 81 mit Lithium in Ammoniak versucht.



81 100 101

Der gewünschte Tricyclus 100 wurde nach gaschromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 61 % erhalten.

H. Hogeveen[62] beschrieb im Jahre 1972 schon Versuche zur katalytischen Hydrierung der exocyclischen Doppelbindung in 100. Er fand eine Vielzahl von Produkten, deren gaschromatographische Auftrennung nicht möglich war.

Eigene, systematische Versuche unter Variation der Hydrierkatalysatoren und Lösungsmittel führten mit Rhodium/Cyclohexan zu mindestens zehn Produkten, von denen eines in der GC-Analyse auffälligerweise eine geringere Retentionszeit als das Ausgangsprodukt aufwies. Unter optimierten Hydrierbedingungen konnte dieses in einer Ausbeute von 18 % analysenrein erhalten werden und erwies sich als die gesuchte Hexamethylverbindung. Die trans-Struktur der Verbindung läßt sich aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum ableiten (vgl. Abb. 13). Man beobachtet erwartungsgemäß sechs unterschiedliche Signale; für die cis-substituierte Verbindung wären acht zu fordern.

Abbildung 12

^{1}H-NMR-Spektrum von 101 (250 MHz, $CDCl_3$)

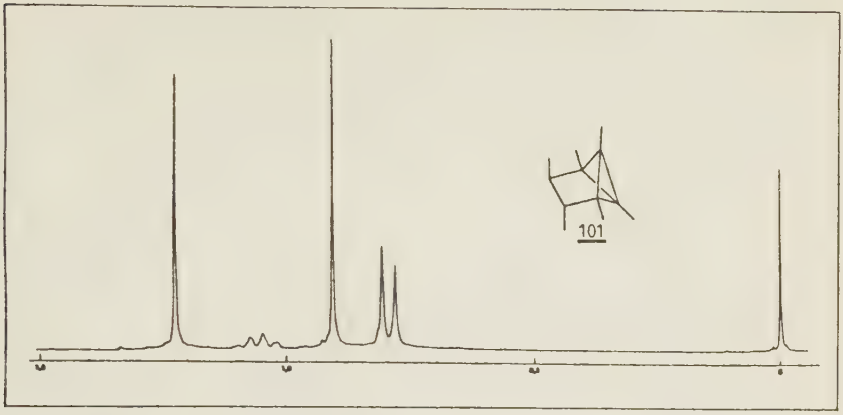
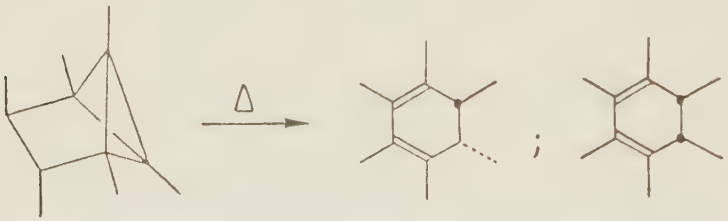


Abbildung 13

^{13}C-NMR-Spektrum von 101 (250 MHz, $CDCl_3$)

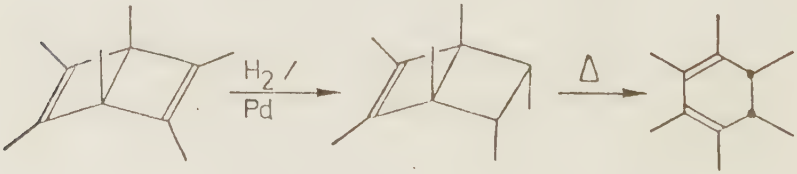
Die Thermolyse von 101 (Strömungsreaktor, 480°C) führte zu einem Produkt, dem aufgrund seines ^{1}H-NMR-Spektrums die Struktur des 1,2,3,4,5,6-Hexamethyl-1,3-cyclohexadiens zukommt, dessen Stereochemie als cis- oder trans-Verbindung jedoch aus den spektralen Eigenschaften nicht unmittelbar abgeleitet werden kann.



101 102 103

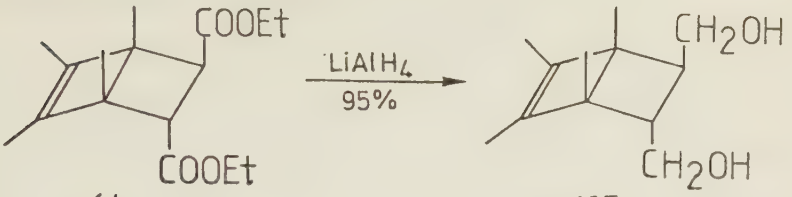
Um hier eine eindeutige Zuordnung treffen zu können, und um sicherzustellen, daß die Isomeren 102 und 103 unter den Reaktionsbedingungen stabil sind, wurden beide Verbindungen auf unabhängigem Weg hergestellt.

Das cis-Isomere 103 wurde nach Literaturangaben ausgehend von Hexamethyldewarbenzol (80) durch partielle Hydrierung zum Bicyclus 104 und dessen Thermolyse gewonnen[41a].

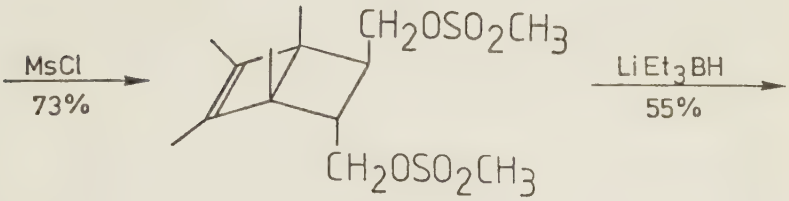


80 104 103

Die trans-Verbindung 102 wurde ausgehend vom Diester 64 (vgl. Kap. 2.8) hergestellt.



64 105



106

107

Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte das Diol 105, das über sein Dimesylat 106 in das exo,endo-1,2,3,4,5,6-Hexamethylbicyclo-[2.2.0]hex-2-en (107) überführt wurde. Zu erwähnen ist, daß die Reduktion von 106 weder mit Lithiumaluminiumhydrid[97] noch mit Zink/Natriumjodid[98] gelang, wohl aber mit Lithiumtriethylborhydrid[99].

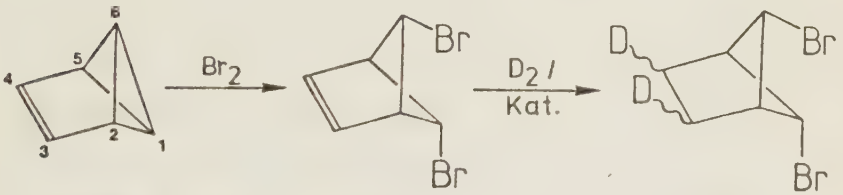
Die Thermolyse von 107 (Strömungsreaktor, 430°C) lieferte 102 als einheitliche Substanz, die in allen Eigenschaften mit dem Thermolyseprodukt des Tricyclus 101 übereinstimmte.

1,3-Cyclohexadiene spalten bei hohen Temperaturen unter Aromatisierung Wasserstoff ab. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses wurde auf 167 ± 21 kJ/mol (40 ± 5 kcal/mol) abgeschätzt[100)101)]. Um festzustellen, ob das permethylierte cis-Isomere 103 unter den Bedingungen der Thermolyse von 101 erfaßt werden kann[41a)], wurde 103 im statischen System bei 352°C thermolysiert und die Abnahme gegenüber Indan als innerem Standard ermittelt. Die Halbwertszeit der Aromatisierung läßt sich bei dieser Temperatur auf ca. 70 Minuten abschätzen und ist damit größer als die der Umlagerung des Tricyclus 101, welche sich auf ca. 40 Minuten berechnet. Da 103 unter diesen Bedingungen auch nicht zu 102 isomerisierte, kann der stereoselektive Verlauf der Umlagerung von 101 als gesichert angesehen werden. Aus der beobachteten Stereoselektivität kann nicht ohne weiteres auf einen stereospezifischen Reaktionsverlauf geschlossen werden, da die Analyse mit dem thermodynamisch stabilen trans-Isomeren vorgenommen wurde und das thermodynamisch günstigere Produkt resultierte. Um auch die Stereospezifität zu beweisen, ist es erforderlich, auch den Reaktionsverlauf der cis-substituierten Verbindung zu untersuchen. Da diese synthetisch nicht ohne größere Schwierigkeit zugänglich ist, wurde die Analyse mit dem entsprechend deuterierten Grundkörper 111 durchgeführt.

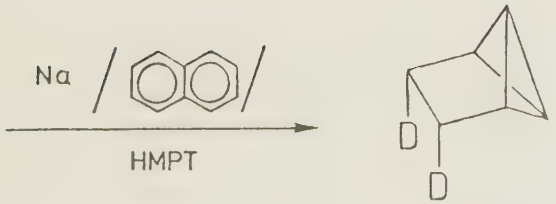
5.2 Thermolyse von cis-3,4-Dideuterotricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (111)

M. Christl[8] beschreibt die Reduktion der Doppelbindung im leicht zugänglichen Benzvalen (108) mit Diimin.

In Analogie hierzu sollte Dideuterodiimin direkt zum gewünschten Produkt 111 führen. Das zur Generierung des Reagenzes benötigte Tetradeuterohydrazin[103] ist nur über kostenintensive Austauschprozesse herstellbar, daher wurde alternativ die katalytische Deuterierung der Doppelbindung in 108 ins Auge gefaßt. Da Benzvalen unter dem Einfluß von Hydrierkatalysatoren isomerisiert[104] (vgl. Verbindung 100), wurde vor Reduktion der Doppelbindung die C1/C6-Sigma-Bindung in 108 durch Bromierung geöffnet.

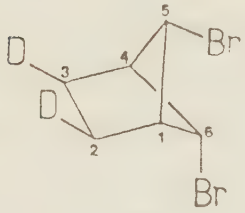


108 109 110

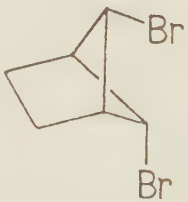


111

Nach R.J. Roth[105] wurde das Dibromid 109 von Benzvalen ausgehend synthetisiert. Platinkatalysierte Deuterierung in Tetrachlorkohlenstoff führte in 75 % Ausbeute zum Dibromid 110.



110



124

Wie der Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums (vgl. Abb. 14) mit dem der nichtdeuterierten Verbindung 124[106] zeigt, ist die Deuterierung stereoselektiv im Sinne einer cis-Addition erfolgt, wobei die Addition offensichtlich auch von der sterisch weniger gehinderten Seite stattfand. Die Zuordnung der Protonensignale beruht auf der Annahme, daß die zum Brom syn-ständigen Wasserstoffe bei tiefem Feld absorbieren. Recyclisierung von 110 mit Natrium/Naphthalin[107] in Hexamethylphosphorsäuretriamid ergab nach gaschromatographischer Reinigung das gewünschte cis-3,4-Dideuterotricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (111) in einer Ausbeute von 33 %. Die spektroskopische Analyse bestätigt die angegebene Struktur (vgl. Abb. 15, 16 und 17).

Der massenspektroskopisch aus zehn Messungen bestimmte Deuteriumgehalt ergab sich zu

$$D_2 = 82{,}3\ \%\qquad D_1 = 14{,}2\ \%\qquad D_0 = 3{,}5\ \%.$$

^{1}H-NMR-spektroskopisch wurde der Gesamtgehalt an Deuterium aus zehn Flächenmessungen auf eine Untergrenze von 98 % berechnet.

Abbildung 14

^{1}H-NMR-Spektrum von 110 (80 MHz, C_6D_6)

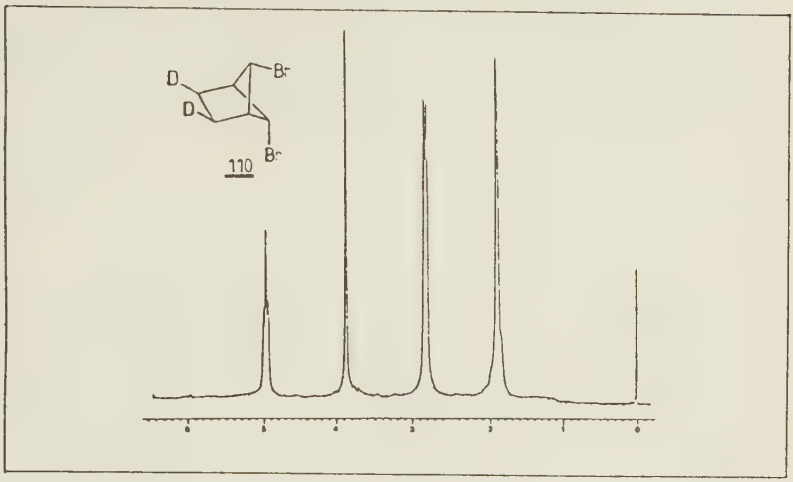


Abbildung 15

^{1}H-NMR-Spektrum von 111 (60 MHz, C_6D_6)

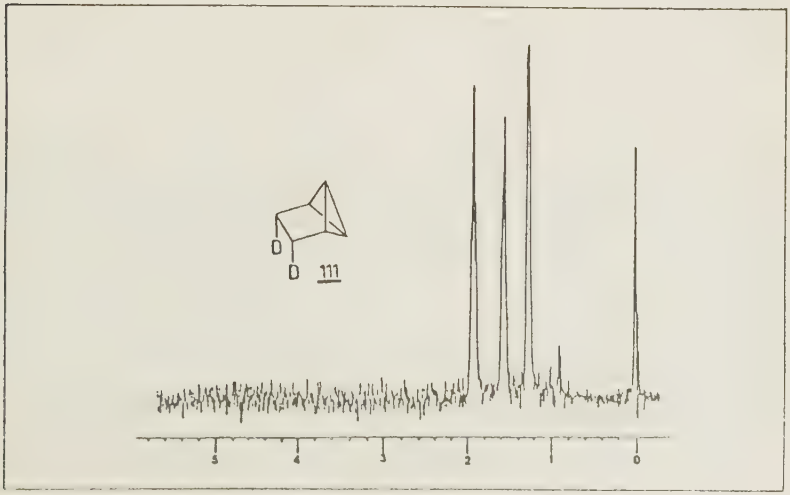
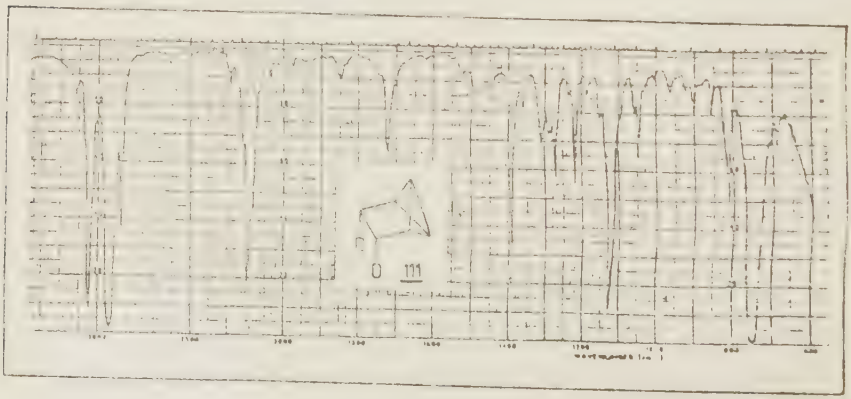


Abbildung 16

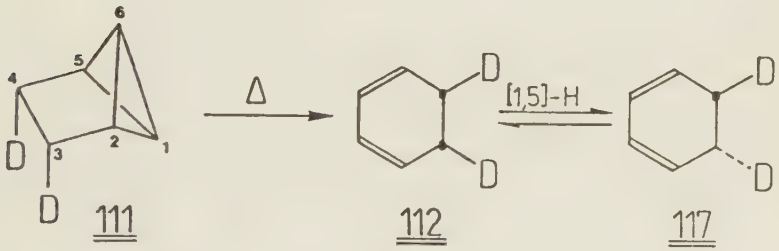
^{13}C-NMR-Spektrum von 111 (250 MHz, C_6D_6)

Abbildung 17

IR-Spektrum von 111 (Film, NaCl-Fenster)



M. Christl[18] bestimmte die Aktivierungsenergie für die Umlagerung des undeuterierten Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexans in Lösung zu 174,6 kJ/mol (41,7 kcal/mol; lg A = 13,6 s^{-1}), was einer Halbwertszeit von ca. 167 Minuten bei 240°C entspricht. Unter Vernachlässigung eines geringen, sekundären Isotopeneffektes[108] sollten diese Werte annähernd auch für 111 gelten.

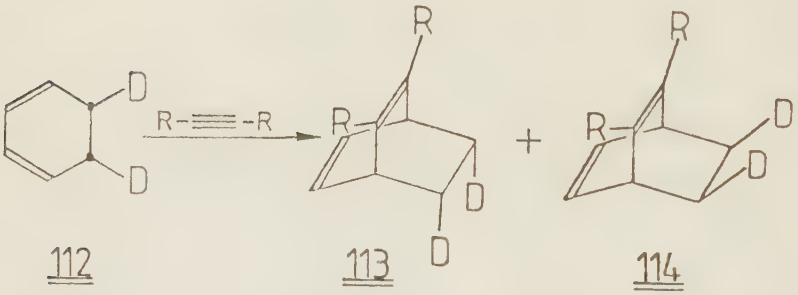


111 112 117

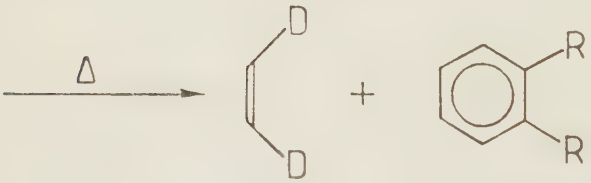
Das bei der Thermolyse von 111 erwartete 1,3-Cyclohexadien 112 ist unter den Reaktionsbedingungen jedoch nicht stabil. Über eine Folge von [1,5]-H-Verschiebungsprodukten würde 112 unter anderem auch das "falsche" Cyclohexadien 117 liefern. Dieser, nach den Woodward-Hoffmann-Regeln[92] thermisch suprafacial erlaubte Prozeß hätte also einen Verlust der stereochemischen Information zur Folge. Die Aktivierungsenergie dieser Verschiebung dürfte dem für das 1,4-Dideutero-1,3-cyclohexadien bestimmten Wert entsprechen und damit auf ca. 167 kJ/mol (ca. 40 kcal/mol) anzusetzen sein[109].

Nach den Regeln der Orbitalsymmetrie-Kontrolle ist für 112 auch eine [1,5]-D-Verschiebung denkbar. Die suprafacial ablaufende D-Wanderung ist jedoch entartet und besitzt daher keinerlei Bedeutung.

Sichere Rückschlüsse auf den stereochemischen Verlauf der Thermolyse von 111 sind also nur dann zu erhalten, wenn es gelingt, das 5,6-Dideutero-1,3-cyclohexadien 112 im Moment seiner Entstehung abzufangen. Als geeignet hierzu erscheinen Alkine, welche in einer Diels-Alder-Reaktion die bicyclischen Addukte 113 und 114 bilden würden.



112 113 114



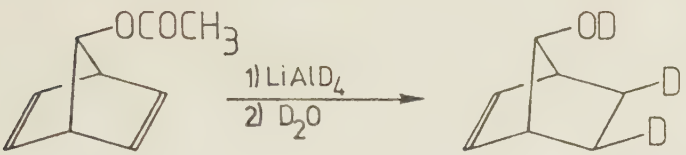
116 115

R= -Ph, $-CF_3$

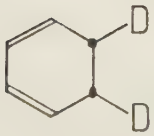
Um mit der intramolekularen Reaktion konkurrieren zu können, bedarf es hierbei extrem großer Abfängerkonzentrationen.

Die Verbindungen 113 und 114 werden oberhalb von ca. 130°C in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion[110] zu dem Aromaten 115 und cis-1,2-Dideuteroethylen (116) zerfallen, welches sich neben seinen Isomeren IR-spektroskopisch eindeutig bestimmen lassen sollte.

Um die geplante Analysemetnode zu testen, wurde das nach I. Fleming[111] zugängliche exo,exo-5,6-Dideuterobicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (118) hergestellt.



118



112

Verbindung 118 wurde in desaktivierten Pyrex-Ampullen[112] mit einem mindestens 20fachen Überschuß an Diphenylacetylen und einer vergleichbaren Menge an Tetramethylethylendiamin auf 240°C erhitzt und dann die flüchtigen Reaktionsprodukte in einer IR-Gasküvette auf ihren Gehalt an deuterierten Ethylenen untersucht. Hierbei wurden die in Tabelle 14 angegebenen Wellenzahlen für die Zuordnung der Produkte benutzt.

Tabelle 14

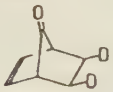
Wellenzahlen und relative Extinktionskoeffizienten deuterierter Ethylene

Produkt	ausgemessene IR-Banden[113]	ϵ[114]
116	842 cm^{-1}	= 1,00
119	988 cm^{-1}	1,04
120	943 cm^{-1}	1,03

Unter Berücksichtigung der in Tabelle 14 angegebenen, relativen Extinktionskoeffizienten konnte nach dem Basislinien-Verfahren[115] das prozentuale Verhältnis von 116 zu 119 ermittelt werden. Tabelle 15 führt die aus drei Thermolysen gemittelten Werte von cis- zu trans-1,2-Dideuteroethylen auf.

Tabelle 15

Verhältnisse der isomeren Dideuteroethylene nach Thermolyse von 118 in Gegenwart verschiedener Alkine

 118	(116) : (119) [%]
Diphenylacetylen, Base 4 h 240°C	97 : 3
Hexafluorbutin-2 12 h 235°C	98 : 2

Die Thermolyse des Tricyclus 111, welche unter denselben Versuchsbedingungen durchgeführt wurde, lieferte die in Tabelle 16 aufgelisteten Werte als Durchschnitt aus je vier Messungen.

Tabelle 16

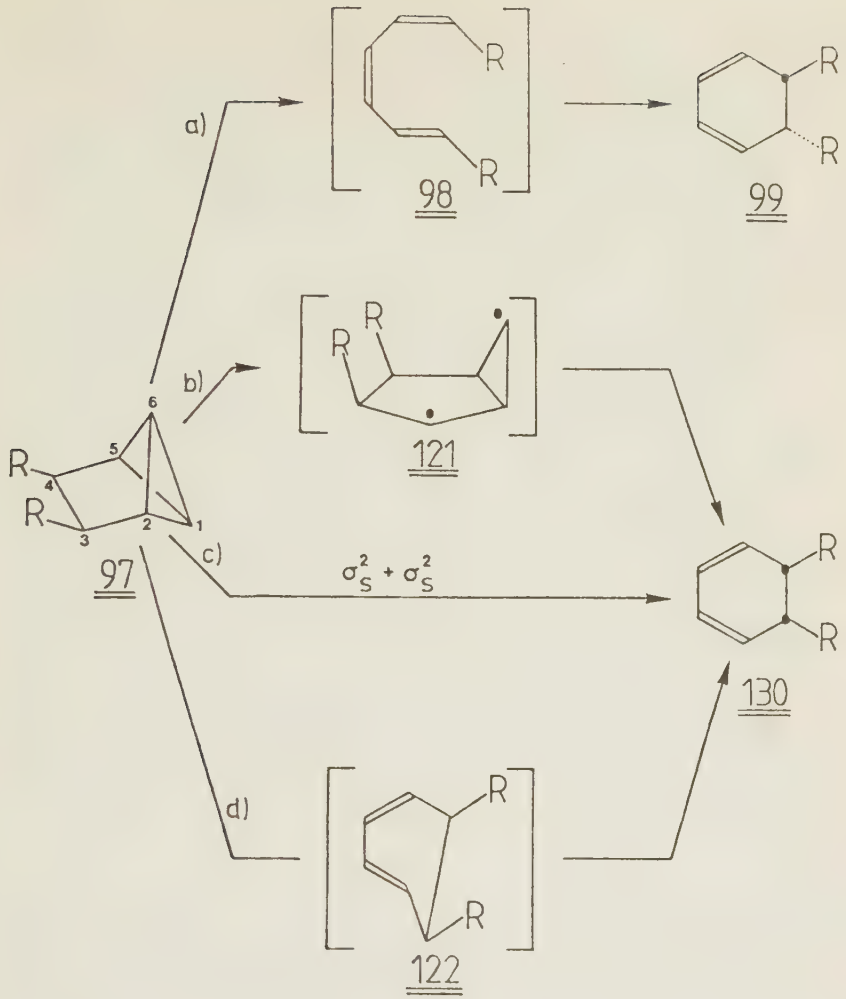
Verhältnisse der deuterierten Ethylene nach Thermolyse von 111 in Gegenwart verschiedener Alkine

111	(116):(119) [%]	(116+119) : (120) [%]
Diphenylacetylen	97 : 3	89 : 11
Hexafluorbutin-2	98 : 2	87 : 13

Das in der letzten Spalte der Tabelle 16 ausgewiesene Verhältnis von D_2/D_1 entspricht ungefähr dem massenspektroskopisch bestimmten Wert des Ausgangsproduktes 111.

Im Rahmen der Analysengenauigkeit erfolgte die Bildung des cis-5,6-Dideuterocyclohexadien-1,3 (112) demnach stereospezifisch.
Der stereochemische Befund ist somit identisch mit dem aus der Thermolyse des Tricyclus 101 erhaltenen.
Damit ist die Aussage, daß das Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-System nicht unter Öffnung der C3/C4-Bindung verläuft, bestätigt.

In folgender Übersicht sind die in dieser Arbeit näher untersuchten, alternativen Umlagerungsmechanismen des Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-Systems zusammengefaßt.



a) Die thermisch induzierte Umlagerung des cis-substituierten Tricyclus 111 und der trans-substituierten Verbindung 101 verläuft unter Konfigurationserhalt an C3/C4. Der stereospezifische Verlauf dieser Umlagerungen macht eine Reaktion über ein offenkettiges 1,3,5-Hexatrien 98 unwahrscheinlich.

b) Ein mehrstufiger Reaktionsverlauf über ein intermediäres Diradikal vom Typ 121 scheint im Hinblick auf den nicht beobachteten Substituenten-Effekt ebenfalls unwahrscheinlich. Die Verbindungen 81, 82 und 100, die an C3 bzw. C4 eine exo-Methylengruppe tragen, lagern mit einer dem Tricyclus 123 vergleichbaren Geschwindigkeit um.

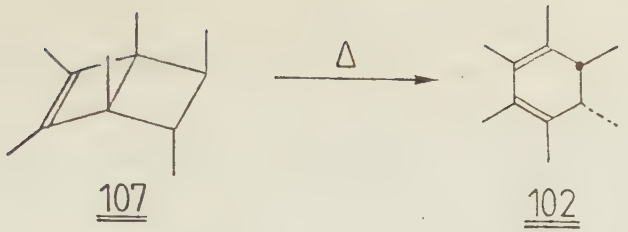
c) Prinzipiell erscheint auch eine direkte Öffnung des Bicyclo[1.1.0]-butan-Gerüstes in 97 über einen thermisch verbotenen $[\sigma^2s + \sigma^2s]$-Prozeß möglich. Die in der Thermolyse des Diketons 83 und des Monoketons 92 nicht beobachtete Chemolumineszens gibt einen Hinweis darauf, daß elektronisch angeregte Zustände nicht durchlaufen werden, wobei diese Aussage unter der Einschränkung steht, daß aufgrund geringer Quantenausbeuten Chemolumineszens oftmals nicht sichtbar wird.

d) Die Alternative d), bei der ein hochgespanntes cis,trans-1,3-Cyclohexadien 122 als Intermediärprodukt formuliert werden kann, steht zu den vorliegenden experimentellen Befunden nicht im Widerspruch, was aber nicht als Beweis eines solchen Reaktionsverlaufes gedacht werden darf.

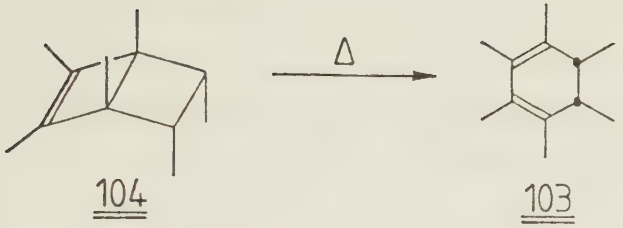
6. Kinetik der Umlagerungen permethylierter Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-Systeme

Da einige zu den Tricyclen 81 und 101 isomere Substanzen aus der bicyclischen Reihe zur Verfügung standen, wurden diese auch einer Gasphasenthermolyse unterworfen.

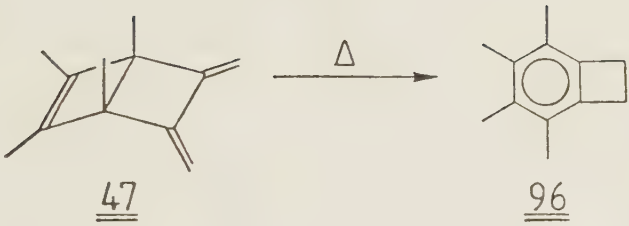
Die Thermolysen der Verbindungen 107, 104 und 47 im statischen System führten erwartungsgemäß zu den an anderer Stelle dieser Arbeit beschriebenen Ringöffnungsprodukten 102, 103 und 96.



107 102



104 103



47 96

Die Abnahme der Verbindung 107 gegen o-Xylol und die von 104 gegen cis-Dicalin als innerem Standard wurde jeweils bei acht Temperaturen im Bereich von 175° bis 245°C durch GC-Analyse verfolgt. Um Oberflächenkatalyse auszuschließen, wurde vor jeder Meßreine die gesamte Apparatur desaktiviert.

Da die ermittelten Flächensummen aus 107 und 102 bzw. 104 und 103 in den acht Meßreihen bis zu ca. 10 % geringer ausfielen als die Flächensummen der jeweilig eingesetzten Ausgangsprodukte (vgl. exp. Teil), ist die Massenbalance unausgeglichen. Eine Bestimmung der GC-Korrekturfaktoren durch Eichung wurde nicht durchgeführt, daher konnten nur die Abnahmen von 107 bzw. 104 gegenüber Standard berücksichtigt werden. Die Kinetik der Umlagerung von 107 und 104 folgt jeweils dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die sich auf die Abnahme der thermolysierten Verbindungen beziehenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17

Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen von 107 und 104

107		104	
T [°C]	k x 10^4[s^{-1}]	T [°C]	k x 10^4[s^{-1}]
244,65	114,6	245,24	60,9
235,72	60,4	235,27	28,4
226,25	29,4	225,40	13,1
215,63	12,9	215,33	5,87
204,86	5,39	205,11	2,47
194,29	2,22	195,34	1,05
185,32	0,981	185,68	0,425
174,75	0,370	175,73	0,165

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten resultieren folgende Arrhenius-Gleichungen.

$$k_{\underline{\underline{\underline{107}}}} = (1{,}0 \pm 0{,}1) \times 10^{14} \exp\left[-(158{,}3 \pm 0{,}2)\frac{kJ}{mol} \,/\, RT\right] s^{-1}$$

$$= (1{,}0 \pm 0{,}1) \times 10^{14} \exp\left[-(37{,}8 \pm 0{,}1)\frac{kcal}{mol} \,/\, RT\right] s^{-1}$$

$$k_{\underline{\underline{\underline{104}}}} = (2{,}1 \pm 0{,}1) \times 10^{14} \exp\left[-(164{,}4 \pm 0{,}3)\frac{kJ}{mol} \,/\, RT\right] s^{-1}$$

$$= (2{,}1 \pm 0{,}1) \times 10^{14} \exp\left[-(39{,}3 \pm 0{,}1)\frac{kcal}{mol} \,/\, RT\right] s^{-1}$$

R. Criegee[116] bestimmte die Aktivierungsenergie von $\underline{\underline{\underline{104}}}$ zu 176 kJ/mol (42 kcal/mol). Da der in dieser Arbeit ermittelte Wert um 11,3 kJ/mol (2,7 kcal/mol) tiefer liegt, können hier Katalyseeffekte trotz Desaktivierung der Apparatur nicht ausgeschlossen werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird in folgenden Abbildungen graphisch dargestellt.

Abbildung 18

Arrhenius-Diagramm der Umlagerung von 107

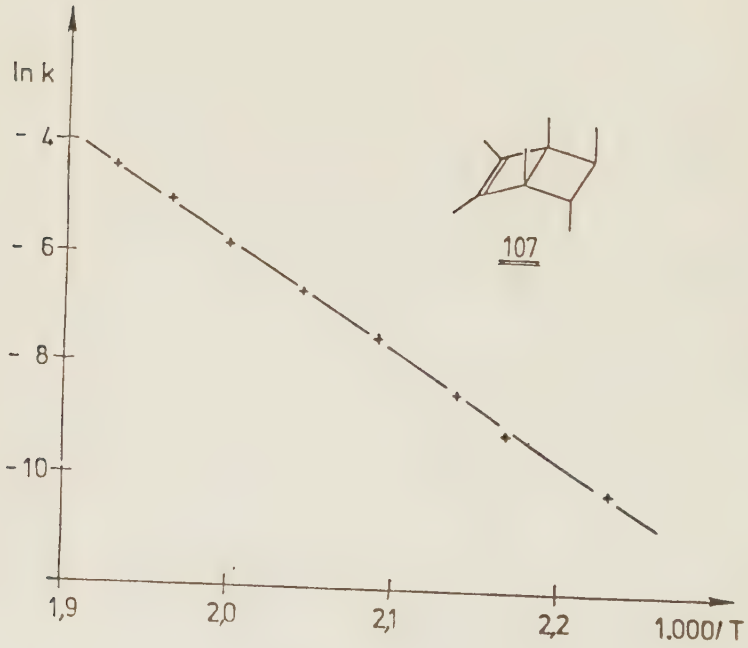
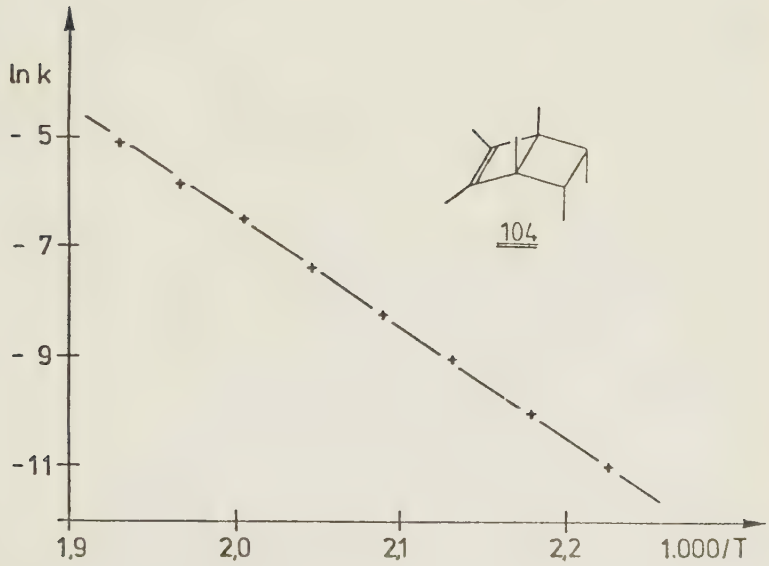


Abbildung 19

Arrhenius-Diagramm der Umlagerung von 104



104

Die nach den Gleichungen (1) bis (3) abgeleiteten Aktivierungsparameter sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Das Trien 47 wurde bei fünf Temperaturen im Bereich von 80° bis 140°C thermolysiert. Die Abnahme der Verbindung gegenüber Indan als innerem Standard ergab nach GC-Analyse die aus Tabelle 20 ersichtlicher Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 20

Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung von 47

47	
T [°C]	k x 10^4[s^{-1}]
137,26	91,2
127,09	36,9
115,17	11,8
86,85	0,61
76,73	0,186

Das unabhängig nachgewiesene Thermolyseprodukt 96 konnte unter den vorgegebenen Trennbedingungen gaschromatographisch nicht erfaßt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung beschreiben.

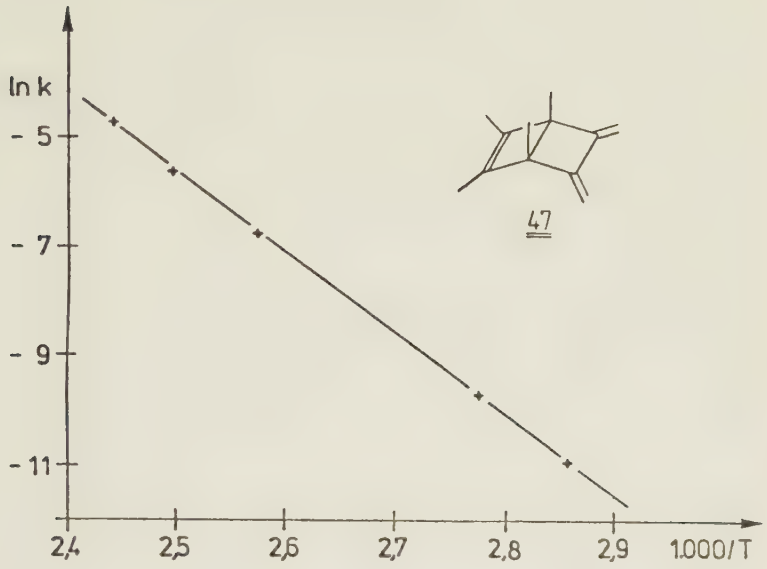
$$k_{47} = (3,2 \pm 0,2) \times 10^{13} \exp\left[-(122,2 \pm 0,2)\frac{kJ}{mol}/RT\right] s^{-1}$$

$$= (3,2 \pm 0,2) \times 10^{13} \exp\left[-(29,2 \pm 0,0)\frac{kcal}{mol}/RT\right] s^{-1}$$

Abbildung 20 stellt diese Gleichung graphisch dar.

Abbildung 20

Arrhenius-Diagramm der Umlagerung von 47



47

Die nach den Gleichungen (1) bis (3) abgeleiteten Aktivierungsparameter sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21

Aktivierungsparameter der Thermolysen von 107, 104 und 47

Verbindung	T_m [°C]	$\Delta H^{\neq}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])	$\Delta S^{\neq}_{T_m}$ [J/K · mol] ([cal/K · mol])	$\Delta G^{\neq}_{T_m}$ [kJ/mol] ([kcal/mol])
107	210	154,3 (36,8)	10,77 (2,57)	149,1 (35,6)
104	210	160,4 (38,3)	16,94 (4,05)	152,2 (36,4)
47	110	119,0 (28,4)	3,23 (0,77)	117,8 (28,1)

In Tabelle 22 werden die Aktivierungsenergien der permethylierten Bicyclen 107, 104 und 47 ihren unsubstituierten Grundkörpern gegenübergestellt. Die beobachteten Energieunterschiede sind offensichtlich auf den Einfluß der Methylgruppen zurückzuführen. Ob dieser Effekt zutreffend über eine Erhöhung der Aktivierungsschwelle der Verbindungen 107, 104 und 47 oder eine Absenkung ihrer Grundzustände gegenüber den unsubstituierten Gegenstücken erklärt werden kann[102], ist aufgrund vorliegender Ergebnisse jedoch nicht zu entscheiden.

Tabelle 22

Aktivierungsenergien der Umlagerung verschiedener Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-Systeme

Verbindung	Aktivierungsenergie [kJ/mol] ([kcal/mol])	Literatur
	158,3 (37,8)	diese Arbeit
	133,6 (31,9) 138,2 (33,0)	117 118
	164,5 (39,3) 176 (42)	diese Arbeit 116
	122,3 (29,2)	diese Arbeit
	72,0 (17,2)[a)b)]	119
	155,7 (37,2)	120
	98,8-108,0 (23,6-25,8)[a)]	121

a) Kinetik in Lösung

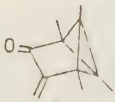
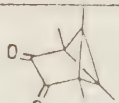
b) Es ergeben sich Hinweise aus der Literatur, daß nicht die Kinetik der Umlagerung sondern die der Diels-Alder-Addition dieser Verbindung an ihr Ringöffnungsprodukt ermittelt wurde. Daher ist dieser Wert nur unter Vorbehalt zu Vergleichszwecken heranzuziehen.

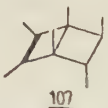
7. Zusammenfassung

Versuche zur Synthese von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dion (1) und 1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dion (48) werden beschrieben.

Die kinetischen Daten der thermischen Umlagerung der Tricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexane 81, 82, 83, 100, 101 und Bicyclo[2.2.0]hex-2-ene 47, 104 und 107 werden bestimmt (vgl. Tab. 23).

Tabelle 23

Verbindung	E_A [kJ/mol] ([kcal/mol])	lg A [s^{-1}]
81	169,1 (40,4)	13,7
 82	162,4 (38,8)	13,4
 83	167,5 (40,0)	13,3
101	203,1 (48,5)	13,6
102	166,6 (39,8)	12,7

Verbindung	E_A [kJ/mol] ([kcal/mol])	lg A [s^{-1}]
 107	158,6 (37,8)	14,0
104	164,5 (39,3)	14,3
47	122,3 (29,2)	13,5

In allen Fällen wird die Abnahme des Substrates gegenüber einem internen Standard ermittelt.

Die Struktur der einzelnen Thermolyseprodukte wird aufgeklärt.

Am Beispiel der Thermolyse des trans-Hexamethylderivates 101 und der cis-Dideuteroverbindung 111 wird gezeigt, daß bei der Umlagerung des Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-Systems die stereochemische Integrität der Kohlenstoffe C3 und C4 gewahrt bleibt, womit die intermediäre Bildung eines Hexatriens wahrscheinlich ausgeschlossen werden kann.

8. Beschreibung der Versuche

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR-Spektren	Varian-A-60 D	
	und Varian-T-60	(60 MHz)
	Bruker WP-80	(80 MHz)
	Bruker WM-250	(250 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf TMS (0,00 ppm; δ-Skala; innerer Standard). Dabei wurde die Signalform durch folgende Abkürzungen beschrieben:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
m	Multiplett

^{13}C-NMR-Spektren	Bruker WH 90-FT
	Bruker WM-250

Die Signallagen sind in ppm angegeben, bezogen auf den inneren Standard TMS. Die Multiplizitäten beziehen sich auf "off-resonance"-Bedingungen.

IR-Spektren	Perkin-Elmer 681
	Perkin-Elmer IR-Gitterspektrometer 325

Feste Substanzen wurden in Form von KBr-Preßlingen, flüssige als Film in einer NaCl-Zelle (0,025 mm Filmdicke) vermessen. Angabe der Wellenzahlen erfolgt in cm^{-1}.

Raman-Spektren	Cary 82 mit 19.436 Å-Laser
UV-Spektren	Varian Cary 17

Schichtdicke der Küvetten : 1 cm

MS-Spektren CH-5 MAT-Varian

Es sind jeweils die Massenzahlen m/e angegeben. Deuterium-Bestimmung erfolgte über Hochauflösung des $M^{\oplus}$-Peaks mit d_0-Referenz zum Vergleich. Routinespektren wurden bei 70 eV registriert.

Gaschromatographische Trennungen:

GC-Analyse

mit Hewlett-Packard 5750 Research Chromatograph
Perkin-Elmer Fraktometer F 7 und F 20
und Perkin-Elmer M-2 Calculating Integrator

Trägergas: Wasserstoff

Verwendete stationäre Phasen:

Marlophen 814, K 35 G
Squalan, K 35 G
Squalan, K 20 G

Präparative Trennungen

mit Varian Aerograph 90 P
Trägergas: Helium (ca. 80 ml/min)

Verwendete stationäre Phasen:

Apiezon L (20 % auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 2 m)

QF 1 (25 % auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 2 m)

SE 30 (20 % auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 2 m)

DC 200 G (15 % auf Chromosorb P, 60-80 mesh, belegt mit 1,5 % KOH, 3 m)

Carbowax (20 % auf Chromosorb P, 60-80 mesh, belegt mit 2 % KOH, 5,5 m)

Carbowax (20 % auf Chromosorb P, 60-80 mesh, 3 m)

Die jeweilige stationäre Phase, prozentuale Belegung, Säulenlänge und Arbeitstemperatur sind im Text angegeben. Die Detektortemperatur lag überlicherweise um 20 Grad, die Injektortemperatur um 30 Grad über der Säulentemperatur, wenn nichts Gegenteiliges vermerkt ist.

Die Retentionszeiten t_R sind in Minuten aufgeführt.

Zur Durchführung der Gasphasenthermolysen im statischen System diente die von W.R. Roth[82] beschriebene Apparatur.

Dünnschichtchromatographische Trennungen erfolgten auf Kieselgel-Fertigplatten 60 F 254 und Aluminiumoxid-Fertigplatten 150 F 254 (Typ T) der Firma Merck.
Präparative säulenchromatographische Trennungen wurden an aufgeschütteten Kieselgelsäulen (Ø 3 cm, Kieselgel 60 mit 0,063 - 0,2 mm Korngröße) durchgeführt.
Die Elementaranalysen wurden ausgeführt von der Firma Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mühlheim/Ruhr.

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur nach Dr. Tottoli der Glasapparatefabrik Flawil bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Brechungsindizes wurden im Abbe-Refraktometer der Firma C. Zeiss bestimmt. Das Gerät war auf 18°C stabilisiert.

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren danke ich Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge und Frau L. Hermsdorf sowie Herrn R. Döring.

Herrn Dr. D. Müller und seinen Mitarbeiterinnen danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. Für die Untersuchung von Dinitrofumarsäuredimethylester danke ich Herrn Dipl.-Chem. W. Bäther, Universität Bielefeld.

Herrn cand. chem. Th. Mühlenberg und Herrn Ing. grad. R. Breuckmann danke ich für die Aufnahme vieler Infrarot-Spektren.

Für die Aufnahme eines Raman-Spektrums danke ich Herrn cand. chem. B. Bartylla.

Herrn Ing. grad. K. Körner danke ich für seine Mithilfe bei der Zusammenstellung der Belichtungsapparaturen und Bereitstellung einiger Chemikalien.

Für seine Hilfe bei der Durchführung gaschromatographischer und kinetischer Untersuchungen und Berechnungen danke ich Herrn Ing. grad. R. Breuckmann.

Für die Bereitstellung einer größeren Menge 2-Butin danke ich Herrn Dr. M. Rubach und Herrn Dr. K. Schick, Max-Planck-Institut, Mühlheim/Ruhr.

Für wertvolle Diskussionen und Anregungen danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Hasselmann, Herrn Dr. K. Jelich, Herrn Dipl.-Chem. C.-D. Bödecker, Herrn Dipl.-Chem. D. Boxberg, Herrn Dipl.-Chem. H.-J. Oslowski, Herrn Dipl.-Chem. G. Siepert und allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für ihre Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit gilt Herrn Prof. Dr. W.R. Roth.

Versuche zur photochemischen Addition von 2-Butin und Acetylen an 3,3,4,4-Tetramethoxycyclobut-1-en-1,2-dicarbonsäuredimethylester (3)

Herstellung von 3 erfolgt nach Literaturangaben[4] in 43 % Ausbeute aus Acetylendicarbonsäuredimethylester und Tetramethoxyethylen[15].

a) 1,5 g (5,2 mmol) 3 in 150 ml redestilliertem 2-Butin wird in einer Pyrex-Belichtungsapparatur unter Argon bei 18°C belichtet (Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W von Philips). ^{1}H-NMR-spektroskopische Kontrolle ergibt, daß nach 65 Stunden Belichtungszeit das Ausgangsprodukt verschwunden ist. Fehlende NMR-Signale zwischen 0-2 ppm deuten auf Abwesenheit von 4.

b) Durchführung erfolgt entsprechend, jedoch mit Benzophenon als Sensibilisator. Es wird 0,3 g hiervon vorgelegt und nach jeweils 24 Stunden Belichtung dieselbe Menge nachgegeben. 3 ist nach 240 Stunden Belichtungszeit spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen.

Dünnschichtchromatographische Analyse des nach Abdestillieren des 2-Butin erhaltenen Rückstandes auf Kieselgel und Aluminiumoxid deutet ausschließlich auf polymere Produkte.

c) Bei -40°C wird Aceton mit Acetylen-Gas gesättigt, 1,5 g (5,2 mmol) 3 hinzugegeben und wie unter a) bei -40°C 180 Stunden belichtet (^{1}H-NMR-Analyse). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und dünnschichtchromatographischer Analyse ergibt sich kein Hinweis auf das Addukt.

Versuche zur Hydrierung von 3

a) 200 mg (0,7 mmol) 3 werden in 100 ml Cyclohexan gelöst, mit 1 g Platin auf Asbest (15 % Gehalt) versetzt und bei 20°C für 6 Stunden unter 160 bar Wasserstoffdruck im Rührautoklaven hydriert.

Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 3 quantitativ zurück.

b) Reaktion erfolgt wie unter a), jedoch mit 1 g Palladium auf Aktivkohle (Gehalt 10 %). 3 wird quantitativ zurückerhalten.

c) Eine Suspension von 10 g (64 mmol) Azodicarbonsäure-Monokaliumsalz[7] in 25 ml Pyridin wird unter Argon zuerst mit 0,5 g (1,7 mmol) 3 und danach bei 0°C mit 22 ml 12 %iger Essigsäure tropfenweise versetzt. Es wird 4 Stunden bei 20°C nachgerührt. Man fügt 200 ml Wasser hinzu, extrahiert erschöpfend mit Ether, wäscht die organische Phase mit Wasser pyridinfrei und entfernt das Lösungsmittel nach Trocknen über Magnesiumsulfat im Vakuum. Man gewinnt 480 mg 3 zurück.

d) 0,6 g (2,1 mmol) 3 werden zusammen mit 20 ml Ether und 7 g (112 mmol) 80 %igem Hydrazinhydrat[8] verrührt. In 1 Stunde tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 11 g (64 mmol) Kaliumhexacyanoferrat(-III) in 20 ml Wasser hinzu. Es wird zweimal mit Ether extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.
Man gewinnt 0,5 g 3 zurück.

Elektrolyse von Benzo[1.3]dioxol (6)

Verbindung 6 wird von Brenzcatechin ausgehend hergestellt[122] und nach Literaturangaben[9] elektrolysiert. 13 g (107 mmol) 6 werden in 320 ml absolutem Methanol gelöst und mit 1 g Kaliumhydroxid versetzt. Man elektrolysiert am Platin-Drahtnetz bei -11°C (externe Kühlung). Die Stromstärke wird hierbei auf 0,75 Ampere eingeregelt, entsprechend 8 Volt Spannung.

Nach 13 Stunden fällt die Stromstärke ab. Die ^{1}H-NMR-Analyse beweist, daß 6 vollständig abgebaut ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Destillation im Hochvakuum (Siedebereich 56° - 78°C bei 0,02 mm) erhält man 11 g eines hellgelben Öles.
^{1}H-MR- und IR-Analyse belegen, daß das aromatische System erhalten bleibt (6,7 ppm, s). Auch Absenkung der Stromstärke auf 0,05 Ampere bzw. Erhöhung bis auf 4 Ampere ändern nicht den Elektrolyseverlauf. Die entstehenden Produkte werden nicht weiter identifiziert.

Additionsversuche an Dichlorvinylencarbonat, DCVC (8)

Das Substrat (8) ist nach einer Vorschrift von W. Erb[123] erhältlich und wird jeweils vor Gebrauch im Hochvakuum bei 0°C von anhaftendem Oxalylchlorid befreit.

a) 10 g (104 mmol) über Kaliumcarbonat redestilliertes α-Pyron (9) wird mit 80 g (519 mmol) 8 für 5 Tage im Teflon-Autoklaven auf 120°C erhitzt. Nach Abkühlen und Entspannen des Autoklaven wird der Inhalt im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Neben 78 g 8 und 9 g 9 findet man im Rückstand 1 g Zimtsäure[124].

b) Reaktion wie unter a), jedoch bei 200°C ergibt ca. 35 g 8, 45 g Oxalylchlorid, 7 g 9, 2 g Zimtsäure und 1 g Polymere.

c) 6 g (63 mmol) frisch über Kaliumcarbonat destilliertes α-Pyron wird in 1,8 l abs. Ether gelöst und unter Argon durch einen wassergekühlten Vycor-Schacht mit der Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W (Philips) belichtet[13]. Hierbei wird mit dem KPG-Rührer gerührt und extern auf -25°C gekühlt (Kryostat). Alle 12 Stunden muß der Lampenschacht von Polymeren befreit werden.

Nach 160 Stunden Belichtungszeit wird ein Maximum von ca. 80 % Photopyron-Gehalt erreicht (^{1}H-NMR), der Rest besteht aus Cyclooctatetraen, Dimeren des Cyclobutadien und anderen Verbindungen (Belichtung durch Pyrex-Glas unter den gleichen Bedingungen vermindert zwar die Anzahl unerwünschter Nebenprodukte, ergibt jedoch nur 60 % Photopyron). Die Ether-Lösung wird im Wasserstrahlvakuum bei 0°C auf ca. 50 ml eingeengt. Man fügt 100 g (649 mmol) 8 hinzu und belichtet bei 0°C in einer Quarz-Zelle unter Schutzgas weiter (HPK 125 W). Nach 8 Stunden Belichtungszeit unter gutem Rühren kann das Photopyron ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden. Destillation bei 0,02 mm und maximal 40°C führt neben ca. 60 g 8 und 4 g Cyclooctatetraen zu ca. 2 g polymeren Produkten, in denen ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch das Addukt 14 nicht nachgewiesen werden kann.

d) cis-3,4-Dichlorcyclobuten ist nach Literaturvorschrift[125] erhältlich. 4 g (33 mmol) cis-3,4-Dichlorcyclobuten, 25 g (162 mmol) Dichlorvinylencarbonat und 4 g Benzophenon werden in 160 ml abs. 1,4-Dioxan 70 Stunden mit HPK 125 W (wassergekühlter Pyrex-Schacht) belichtet. Gasförmige Produkte (Chlorwasserstoff, Kohlenmonoxid) werden über ein Calciumchlorid-Trockenrohr abgeleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels und der Ausgangsprodukte 15 und 8 wird ein ^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstands aufgenommen. Dieser führt bei 140°C und 0,08 mm in einer Kugelrohr-Destillationsapparatur nach Refraktionierung und gaschromatographischer Reinigung (2 m Apiezon 20 %, Säulentemperatur 170°C, t_R = 10,6) zu 20 g (83 mmol) 18. Der Destillationsrückstand weist im ^{1}H-NMR und IR-Spektrum keine für das Addukt 16 charakteristischen Signale auf. Auch Wechsel des Lösungsmittels (n-Hexan bzw. Aceton) führt nicht zu 16.

Ausbeute: 20 g (83 mmol) ≙ 51 % an 18 (bezogen auf 8)

^{1}H-NMR: siehe Literatur[15)]

^{13}C-NMR (250 MHz, CD_3COCD_3): 150,2 (s) 97,2 (s) 67,6 (d) 64,3 (t)

IR (Film):

2980 - 2850, 1860, 1700, 1460, 1285, 1270, 1220, 1140, 1110, 1085, 1070, 990, 945, 910, 875, 745, 730

MS: 240($M^{\oplus}$, 0,1 %), 205 (36%), 170 (27%), 142 (57%)

e) Die Herstellung des Tetramethylcyclobutadien-Aluminiumtrichlorid-Komplexes erfolgt nach Literaturangaben[16)].

5 g (93 mmol) 2-Butin in 5 ml Methylenchlorid wird bei 0°C zu einer Suspension von 5,5 g (42 mmol) Aluminiumtrichlorid in 10 ml Methylenchlorid getropft. Die tiefrot gefärbte Auflösung des Komplexes 19 gibt man tropfenweise bei 10°C innerhalb von 10 Minuten zu einer gut gerührten Lösung von 310 g (2 mol) DCVC 8 und 20 g Dimethylsulfoxid in 200 ml Methylenchlorid. Es wird 10 Minuten bei 20°C nachgerührt, abgesaugt und nach Entfernen des Lösungsmittels und des DCVC im Hochvakuum der Rückstand nach ^{1}H-NMR-spektroskopischer Untersuchung in Pentan aufgenommen. Nach Filtration und Abziehen des Pentans erhält man nur Verbindung 22 als Rohprodukt. Resublimation bei 80°-100°C und 0,02 mm liefert 4,5 g (21 mmol) 22 in Form weißer Kristalle. Auch im Rohspektrum findet sich kein Hinweis auf Addukt 21.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$) von 22[41a)]: 0,9 (s, 12H) 1,4 (s, 12H)

f) Der Komplex 19 wird von 5 g (93 mmol) 2-Butin ausgehend hergestellt und innerhalb von 20 Minuten bei -40°C zu einer kräftig gerührten Lösung von 293 g (1,9 mol) DCVC in 200 ml Methylenchlorid getropft. Es wird eine Stunde bei -30°C nachgerührt, in 1,5 l Eiswasser eingegossen und die organische Phase abgetrennt. Man trocknet sie kurz über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel und einen Rest von ca. 70 g nichthydrolysiertem DCVC im Vakuum.
Der Rückstand besteht aus 3 g (14 mmol) Dimerem 22 und ca. 1,8 g polymeren Produkten. ^{1}H-NMR-spektroskopisch lassen sich weder das Addukt 21 noch dessen Hydrolyseprodukt 48 nachweisen.

g) Man stellt Tetramethoxyethylen (TME) in drei Schritten von Essigsäureanhydrid ausgehend her[15] und setzt jeweils 40 g (270 mmol) zur Diels-Alder-Reaktion ein. Der Komplex 19 wird aus 5 g (93 mmol) 2-Butin hergestellt.
Arbeitsweise nach Verfahren e) und f) liefert zu ca. 90 % der Theorie bezogen auf eingesetztes 2-Butin an 22 und fast quantitativ TME 23. Auch dünnschichtchromatographische Analyse des Rohproduktes auf Kieselgel- und Aluminiumoxid-Platten ergibt keinen Hinweis auf 24 oder 48.

5exo,6exo-Dibromtetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6endo-dicarbonsäureimid (26)

5,4 g (41 mmol) Aluminiumtrichlorid in 8 ml abs. Methylenchlorid werden bei 0°C tropfenweise mit 4,3 g (80 mmol) 2-Butin in 4 ml Methylenchlorid versetzt. Den Komplex tropft man bei -20°C zu 2,6 g (10 mmol) Dibrommaleinsäureimid und 4,6 ml Dimethylsulfoxid in 24 ml Methylenchlorid.

Es wird 10 Minuten bei 15°C nachgerührt und in 50 ml Wasser eingegossen. Nach zehnminütigem, kräftigen Rühren wird abgesaugt und der dunkelgefärbte Niederschlag mit Methylenchlorid farblos gewaschen. Man erhält einen weißen Feststoff, der in Aceton und Methanol löslich ist.

Ausbeute: 2,5 g (6,9 mmol) ≙ 69 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,3 (s, 6H) 1,6 (s, 6H)

MS: $M^{\oplus}$ (—), 284/282 (67 %), 241/239 (100 %), 213/211 (18 %), 203 (33 %), 160 (37 %), 132 (52 %), 117 (46 %)

5exo-6exo-Dichlor-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6endo-dicarbonsäureanhydrid (28)

---

100 g (602 mmol) Dichlormaleinsäureanhydrid werden in 120 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Man fügt 600 ml Methylenchlorid und anschließend unter kräftigem Rühren bei -20°C bis -10°C den aus 102 g (773 mmol) Aluminiumtrichlorid und 81 g (1,5 mol) 2-Butin hergestellten Komplex 19 innerhalb einer halben Stunde hinzu. Es wird 15 Minuten bei 15°C nachgerührt, in 4 l Eiswasser eingegossen und die organische Phase abgetrennt. Nach zweimaligem Waschen der Methylenchlorid-Phase mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zum grün gefärbten, öligen Rückstand fügt man ca. 50 ml Ether, saugt ab und wäscht den Niederschlag mit wenig Ether mehrmals nach. Man erhält weiße Kristalle. Aus der Mutterlauge läßt sich noch weiteres Produkt 28 gewinnen.

Ausbeute: 64,6 g (236 mmol) ≙ 39 % d. Th.

Schmelzpunkt: Fp = 169°C (Zers.)

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,3 (s, 6H) 1,6 (s, 6H)

IR (KBr): 2995 - 2920, 1880, 1850, 1800, 1680, 1445, 1385, 1210, 1155, 1065, 930, 880, 785, 750, 695, 645, 530

MS: $M^{\oplus}$ (——), 241/239 (75 %), 197/195 (100 %), 157 (35 %), 131 (14 %)

1,2-Dinitroethen

Ausgangsprodukt ist das durch Anlagerung von Distickstofftetroxid an Ethen erhältliche 1,2-Dinitroethan[127]. Dieses wird mit Natriummethanolat quantitativ in das Doppelsalz überführt[128]. Reaktion mit Brom bei -55°C in Ether nach Literaturangaben[20] setzt das 1,2-Dinitroethen in ca. 2,5 % Ausbeute frei (^{1}H-NMR-Analyse gegen Nitrobenzol als innerem Standard). Die Verbindung ist nur in verdünnter Lösung unzersetzt zu handhaben. Reinigung ist nicht möglich.

Dinitrofumarsäuredimethylester (30)

Der Versuch sollte in einem gut wirksamen Abzug hinter einer Schutz-Scheibe durchgeführt werden.

Ungefähr 170 g (1,8 mol) über Diphosphorpentoxid getrocknetes Distickstofftetroxid wird unter Feuchtigkeitsausschluß bei -78°C in einen 500-ml-Dreihalskolben kondensiert. Bei -10°C läßt man für eine Stunde einen langsamen Strom getrockneten Sauerstoff durch die Flüssigkeit perlen, um restliches Stickstoffmonoxid aufzuoxidieren. 90 g (634 mmol) frisch destillierter Acetylendicarbonsäuredimethylester (29) wird auf einmal zum Distickstofftetroxid gegeben. Man versieht den Kolben mit einem Calciumchlorid-Trockenrohr und läßt im Abzug bei 15°C acht Tage stehen. Überschüssiges Stickoxid wird im Vakuum bei maximal 40°C überkondensiert.

Der halbfeste Rückstand wird im gleichen Volumen abs. Methylenchlorid aufgelöst. Man kühlt im Aceton-Trockeneis-Bad, saugt vom weißen Niederschlag ab und wiederholt das Verfahren mit der Mutterlauge.
Man erhält von den sechs möglichen Isomeren nach dieser Arbeitsweise selektiv 30 in Form weißer Kristalle. Das Produkt ist inert gegen Schlag. Unter Feuchtigkeitsausschluß ist es unter 0°C monatelang haltbar.
Ausbeute: insgesamt 22 g (94 mmol) ≙ 15 % d. Th.
Schmelzpunkt: Fp = 101°C (Zers.)

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 4,0 (s, 6H)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 155,2 (s) 55,6 (q)

IR ($CHCl_3$-Lsg, vgl. Abb. 1): 2970, 1762, 1580, 1440, 1340, 1360, 1260, 1035

Raman (Feststoff, vgl. Abb. 2): 2950, 1750, 1660, 1560, 1445, 1345, 1270, 938, 850

MS: 234 ($M^{\oplus}$, 2 %), 203 (4 %), 188 (13 %), 111 (8 %), 59 (21 %), 46 (100 %), 39 (23 %), 30 (50 %)

5exo,6endo-Dinitrobicyclo[2.2.1]hept-2-en-5endo,6exo-dicarbonsäure-dimethylester (31)

---

1 g (4,3 mmol) 30 wird in 10 ml abs. Methylenchlorid vorgelegt. Unter kräftigem Rühren und Kühlen auf -10°C tropft man während 5 Minuten 0,6 g (9 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien hinzu. Das Kühlbad wird entfernt. Nach zweiminütigem Nachrühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Fließmittel: Benzol) gereinigt. Man erhält 31 in weißen Tafeln.

Schmelzpunkt: Fp = 85°C

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 6,73 (dd, 1H, $^3J_{H,H} \approx 5{,}5$ Hz)
6,15 (dd, 1H, $^3J_{H,H} \approx 5{,}5$ Hz) 3,91 (s, 3H)
3,83-3,91 (2H) 3,83 (s, 3H) 2,19 (md, 1H, $^2J_{H,H} \approx 11$ Hz)
1,95 (td, 1H, $^2J_{H,H} \approx 11$ Hz, $^3J_{H,H} \approx 2$ Hz)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 163,9 (s) 163,1 (s) 138,8 (d) 135,2 (d)
128,3 (d) 103,7 (s) 102,8 (s) 54,4 (q) 54,1 (q) 45,5 (t)

IR (KBr): 3020-2970, 1770, 1580, 1450, 1440, 1385, 1350, 1330,
1250, 1240, 1175, 1140, 1100, 1055, 1005, 995,
810, 800, 780, 740, 715

MS: $M^{\oplus}$ (—), 269 (11 %), 223 (3 %), 207 (4 %), 191 (26 %),
176 (8 %), 162 (93 %), 132 (18%), 105 (64%), 77 (48 %),
66 (43%), 59 (100%)

R,S-4,5-Dinitro-1,2-dimethylcyclohex-1-en-4,5-dicarbonsäuredimethylester (32)

5 g (21 mmol) 30 in 20 ml abs. Methylenchlorid wird unter Rühren und Eiskühlung in 2 Minuten mit 5 g (61 mmol) 2,3-Dimethylbutadien-1,3 versetzt. Man wartet die exotherme Reaktion ab, rührt 10 Minuten nach und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Nach Zugabe von Chloroform und kräftigem Schütteln wird von Polymeren abfiltriert und eingeengt. Weitergehende Reinigung über eine Kieselgel-Säule (Fließmittel: Benzol) ergibt 32 in weißen Platten.

Schmelzpunkt: Fp = 134°C

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 1,71 (s, 6H) 3,14 (s, 4H) 3,88 (s, 6H)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) : 18,3 (q) 39,3 (t) 54,3 (q) 92,2 (s) 122,4 (s) 164,1 (s)

IR (KBr): 2970 - 2930, 1750, 1580, 1570, 1440, 1385, 1370, 1345, 1315, 1290, 1230, 1190, 1135, 1055, 1000, 925, 860, 840, 820

MS: $M^{\oplus}$ (——), 285 (0,1 %), 270 (0,1 %), 224/223 (10 %), 191 (43 %), 179/177 (100 %), 133 (62 %), 105 (61 %)

R,S-4,5-Dinitro-1-methylcyclohex-1-en-4,5-dicarbonsäuredimethylester (33)

1 g (4 mmol) 30 in 10 ml abs. Methylenchlorid wird bei -10°C unter Rühren mit 2 g (29 mmol) Isopren versetzt. Nach 15 Minuten entfernt man das Lösungsmittel und chromatographiert über eine Kieselgel-Säule (Fließmittel: Benzol).

Man erhält 33 in weißen Kristallen.

Schmelzpunkt: Fp = 115°C

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 5,40 (s, 1H) 3,90 (s, 6H) 3,20 (s, 2H) 3,15 (s, 2H) 1,80 (s, 3H)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 164,2 (s) 164,1 (s) 130,8 (s) 116,6 (d) 92,3 (s) 91,6 (s) 54,4 (q) 38,2 (t) 34,1 (t) 22,4 (q)

IR-(KBr): 2960 - 2860, 1755, 1590, 1570, 1445, 1285, 1240, 1220 1190, 1110, 1060, 1050, 1020, 945, 885, 835, 815, 805

MS: $M^{\oplus}$ (——), 209 (6 %), 195 (7 %), 177 (72 %), 165/163 (73 %), 119 (69 %), 105 (35 %), 91 (100 %)

9,10-Dihydro-9,10-(1',2'-dicarbomethoxy)ethenoanthracen (34)

2 g (11 mmol) Anthracen werden geschmolzen (160°C). In kleinen Portionen fügt man 1,4 g (6 mmol) 30 hinzu. Nach der exothermen Reaktion, begleitet durch Entwicklung von Stickstoffdioxid, wird abgekühlt und der zerkleinerte Rückstand mit Aceton mehrmals verrieben und jeweils abgesaugt. Der braun gefärbte Rückstand wird säulenchromatographisch über Kieselgel (Fließmittel: Benzol) gereinigt.

^{1}H-NMR: siehe Literatur[129)]

^{13}C-NMR: siehe Literatur[130)]

IR (KBr): 3070 - 2950, 1745, 1720, 1680, 1645, 1480, 1465, 1440, 1345, 1300 - 1270, 1220, 1160, 1115, 1065, 945, 935, 760

MS: 320 ($M^{\oplus}$, 65 %), 292 (11 %), 289 (11 %), 261/260 (100 %), 233 (30 %) 229 (28 %), 202 (82 %), 178 (57 %)

2,3-Dimethoxy-2-nitrobernsteinsäuredimethylester (35)

2 g (9 mmol) 30 werden in 10 ml abs. Methanol gelöst und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum vollständig entfernt. Man erhält 35 als farbloses Öl.

Ausbeute: 2,2 g (9 mmol) ≙ 100 % d. Th.

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 5,6 (s, 1H) 3,9 (2s, 2x3H) 3,5 (s, 3H) 3,4 (s, 3H)

^{13}C-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 165,5 (s) 161,7 (s) 99,4 (s) 87,9 (d) 53,5 (q) 53,0 (q) 51,8 (q) 50,9 (q)

IR (KBr): 3000, 2960, 2850, 1750, 1570, 1440, 1390, 1380, 1340, 1260, 1240, 1210, 1130, 1105, 1085, 1030, 995, 960, 920, 810, 795, 760

MS: $M^{\oplus}$ (——), 220 (3 %), 192 (80 %), 159 (4 %), 146 (100 %), 133 (28 %), 115 (96 %), 101 (29 %), 88 (29 %), 69 (42 %), 59 (51 %).

Reaktion von 35 mit einer äquimolaren Menge Natriumbis(trimethylsilyl)-amid in Benzol (48 Stunden 70°C) bildet quantitativ das Natrium-Salz von 35.

^{1}H-NMR (250 MHz, CD_3SOCD_3): 3,1 (s, 6H) 3,6 (s, 6H)

Versuche zur Reaktion von 19 mit 30

Die Dinitroverbindung 30 ist Dimethylsulfoxid und freiem Aluminiumtrichlorid gegenüber nicht stabil, daher muß die übliche Verfahrensweise der Diels-Alder-Reaktion an 19 abgeändert werden.

a) Eine Suspension von 1,5 g (11 mmol) Aluminiumtrichlorid in 7 ml abs. Methylenchlorid wird bei 0°C tropfenweise mit 1,3 g (24 mmol) 2-Butin in 3 ml Methylenchlorid versetzt. Zu dem Komplex gibt man bei -30°C innerhalb von 15 Minuten eine Lösung von 2,7 g (12 mmol) 30 und 1,5 g (28 mmol) 2-Butin in 20 ml Methylenchlorid. Man rührt 4 Stunden bei 15°C, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, extrahiert den Rückstand mit Benzol und chromatographiert über eine Kieselgel-Platte (Fließmittel: Chloroform). Weder aus dem Rohprodukt noch den beiden Zonen (R_F = 0,52 und 0,37) der Dünnschichttrennung ergeben sich im ^{1}H-NMR-Spektrum Hinweise auf Addukt 36.

Präparative Trennung über Kieselgel (Fließmittel: Benzol) ergibt, daß neben ca. 0,4 g Polymeren (^{1}H-NMR-, IR-Analyse) das Dimere 22 in ca. 0,45 g (2,1 mmol) und Hexamethylbenzol in ca. 0,35 g (2,2 mmol) als Folgeprodukte gebildet werden. Das Substrat 30 zersetzt sich vollständig (^{1}H-NMR).

b) Komplex 19 wird aus 2,8 g (21 mmol) Aluminiumtrichlorid und 2,5 g (46 mmol) 2-Butin hergestellt und in 15 Minuten bei + 10°C zu 5 g (21 mmol) 30 in 100 ml abs. Ether getropft. Es wird eine halbe Stunde nachgerührt und in 200 ml Wasser eingegossen. Nach erschöpfender Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether wird über Kieselgel chromatographiert (Fließmittel: Chloroform). Es werden dieselben Produkte wie unter a) spektroskopisch nachgewiesen, jedoch mit 1,2 g (6 mmol) ein höherer Anteil an 22.

c) Herstellung von 19 erfolgt aus 1,5 g (11 mmol) Aluminiumtrichlorid und 1,3 g (24 mmol) 2-Butin. Man tropft den Komplex 19 in 5 Minuten bei 0°C zu 3,6 g (15 mmol) 30 und 2,5 g (46 mmol) 2-Butin in 30 ml abs. Methylenchlorid. Es wird eine Stunde bei 15°C nachgerührt, in Wasser eingegossen und die organische Phase über Kieselgel chromatographiert (Fließmittel: Chloroform). Es werden dieselben Produkte wie unter b) erfaßt.

Z/E-1,2-Dichlor-1,2-cyanoethylen (37)

Das hierzu benötigte Bernsteinsäuredinitril wird nach Literaturangaben[131] aus 1,2-Dibromethan hergestellt.

In Abwandlung einer Literaturvorschrift[25] ist 37 erhältlich

300 g (3,8 mol) Bernsteinsäuredinitril werden in einer 500 ml-Photolyseapparatur mittels Ölbad langsam von 140°C auf 170°C aufgeheizt, während durch die Schmelze ein langsamer Chlorstrom perlt. Gleichzeitig belichtet man mit einer luftgekühlten 1000-W-Projektionslampe von Philips (Pyrex-Schacht). Nach 7 Stunden Belichtung werden ca. 550 g (7,9 mol) Chlor aufgenommen. Flüchtige Produkte werden in einem Stickstoffstrom direkt aus der Photolyseapparatur bei ca. 180°C überdestilliert (aufgesetzter Liebigkühler). Das Destillat wird nochmals für 2 Stunden unter Belichtung mit Chlor versetzt und dann übergetrieben. Fein-Destillation des Destillates über eine Vigreux-Kolonne im Hochvakuum ($Kp_{0,05}$ = 26° - 50°C) und Rektifikation liefert das Z/E-Gemisch von 37 als tränenreizende Flüssigkeit. GC-Analyse (2 m QF 1, 25 %, Säulentemperatur 100°C, Temperaturprogramm 8°/min.) ergibt Z:E = 3:4 (t_R = 5,8 für E, Zuordnung der Retentionszeit über Referenzsubstanz) neben ca. 10 % Nebenprodukten. Ausbeute an Isomerengemisch: 444 g (3mol) ≙ 80 % d. Th.

5exo,6endo-Dichlor-5endo,6exo-dicyano-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[2.2.0]-hex-2-en (38)

Für die Diels-Alder-Reaktion wird das Z/E-Gemisch von 37 eingesetzt. Komplex 19 wird aus 24 g (182 mmol) Aluminiumtrichlorid und 19 g (352 mmol) 2-Butin in 100 ml abs. Methylenchlorid bei 0°C hergestellt. Anschließend tropft man ihn bei -20°C in 10 Minuten zu einer Lösung von 21 g (144 mmol) Z/E-37 und 28 ml Dimethylsulfoxid in 140 ml abs. Methylenchlorid. Es wird in 1 l Wasser eingerührt und die wäßrige Phase danach zweimal mit Methylenchlorid extrahiert.

Nach kurzem Trocknen über Magnesiumsulfat entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert ca. 6 g (41 mmol) Z-Isomeres $\underline{\underline{37}}$ (GC-Analyse) bei 70°C im Hochvakuum über. Der halbfeste Rückstand wird mit 20 ml abs. Ether versetzt, abgesaugt und noch mit vier 20 ml-Portionen Ether nachgewaschen. Man erhält $\underline{\underline{38}}$ als weißen Feststoff, der sich bei Bedarf aus heißem Ether umkristallisieren läßt. Aus der Mutterlauge läßt sich noch weiteres Produkt gewinnen.

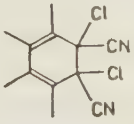
Gesamtausbeute: 14 g (55 mmol) ≙ 67 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,3 (s, 6H) 1,4 (s, 3H) 1,8 (s, 3H)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 144,8 (s) 144,3 (s) 113,4 (s) 64,5 (s) 63,0 (s) 56,2 (s) 56,0 (s) 12,4 (q) 10,9 (q) 10,4 (q) 9,7 (q)

MS: 254 ($M^{\oplus}$, 3 %), 219 (80 %), 204 (17 %), 192 (29 %), 184 (54 %), 169 (45 %), 156 (13 %), 140 (12 %), 115 (17 %), 108 (100 %)

Erhitzen von $\underline{\underline{38}}$ führt zum Ringöffnungsprodukt.



^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3):
2,5 (s, 6H)
2,7 (s, 6H)

1,4,5,6-Tetramethyl-2,3-dicyanobicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien ($\underline{\underline{39}}$)

Natriumsulfid-Nonahydrat wird durch Erhitzen mit Hexamethylphosphorsäuretriamid als Schlepper dehydratisiert[27].

1 g (4 mmol) $\underline{\underline{38}}$ wird in 30 ml abs. Benzol mit 3 g (38 mmol) wasserfreiem Natriumsulfid und 4 Tropfen 15-Krone-5 versetzt.

Man rührt 4 Stunden bei 60°C, filtriert, entfernt das Lösungsmittel und sublimiert den Rückstand im Hochvakuum (0,05 mm, 40°C). 39 fällt als weiße Kristallmasse an.

Ausbeute: 0,7 g (3,8 mmol) ≙ 97 % d. Th.

Schmelzpunkt: Fp = 66°C

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,4 (s, 6H) 1,7 (s, 6H)

IR (KBr): 2970, 2920, 2860, 2210, 1600, 1435, 1385, 1380, 1275, 1240, 1090, 720, 580

MS: 184 ($M^{\oplus}$, 21 %), 169 (100 %), 156 (5 %), 142 (18 %), 128 (6 %), 115 (18 %)

Oberhalb von 135°C bildet sich 1,2,3,4-Tetramethyl 5,6-dicyanobenzol.

Versuche zur Reaktion von 41 mit 19

Reaktion von Triphenylphosphin mit Bromessigsäureethylester liefert nach Literaturangaben quantitativ das entstehende Phosphonium-Salz, aus dem durch Natronlauge in 71 % das Ylid freigesetzt wird[32]. Aus diesem läßt sich mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid das Mono-Ylid des Dikohlenstoffdioxids 41 in 62 % Ausbeute gewinnen[32].

Der Tetramethylcyclobutadien-Komplex 19 wird bei 0°C aus 9,5 g (72 mmol) Aluminiumtrichlorid und 7,3 g (135 mmol) 2-Butin in 40 ml Methylenchlorid hergestellt.

a) Die Lösung von 19 wird auf -40°C gekühlt. Unter Argon tropft man innerhalb von 15 Minuten 11 g (36 mmol) 41 in 60 ml Methylenchlorid hinzu, danach 30 ml Dimethylsulfoxid bei 0°C. Nach 15 Minuten Rühren wird in Wasser eingegossen und die organische Phase abgetrennt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels findet man ausschließlich das Dimere 22 des Tetramethylcyclobutadien (6,8 g). Die wäßrige Phase wird nach Versetzen mit einem Überschuß 40 %iger Natronlauge mit Methylenchlorid erschöpfend extrahiert. Aus der organischen Phase lassen sich nach Entfernen des Lösungsmittels 10 g (17 mmol) des Dimeren 44 gewinnen.

Inverse Zugabe der Reaktanden, nichtwäßrige Aufarbeitung und Abwesenheit von Dimethylsulfoxid führt jeweils zu denselben Produkten.

b) Verfahrensweise wie unter a), jedoch erfolgt Sättigung der Lösung mit abs. Chlorwasserstoff vor Zugabe des Dimethylfoxid. Nach Aufarbeitung findet man neben dem Dimeren 44 (8,8 g) und 22 (5,1 g) ca. 2,5 g Polymere, jedoch nicht 42 oder ein Folgeprodukt desselben (^{1}H-NMR,IR).

1,2,3,4-Tetramethyl-5,6-dimethylenbicyclo[2.2.0]hex-2-en (47)

Die Synthese ist von D.S.B. Grace, H. Hogeveen, P.A. Wade[35] skizziert, jedoch ohne experimentelle Angaben zur Durchführung. Diese erfolgen auf den nächsten Seiten. Spektrale Daten der Zwischenprodukte sind in der Literatur gegeben.

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-endo,endo-5,6-dicarbonsäureanhydrid (46)

Komplex 19 wird von 100 g (758 mmol) Aluminiumtrichlorid und 80 g (1,48 mol) 2-Butin ausgehend hergestellt und unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 72 g (735 mmol) Maleinsäureanhydrid und 170 ml Dimethylsulfoxid in 900 ml Methylenchlorid getropft. Die anfangs eingestellte Innentemperatur von -40°C sollte hierbei auf maximal -25°C ansteigen.

Die halbfeste Masse wird in 1,5 l Eiswasser eingerührt, die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und jeweils zweimaligem Absaugen und Waschen mit Ether erhält man das reine Anhydrid 46 in weißen Kristallen.
Gesamtausbeute: 65 g (316 mmol) ≙ 43 % d. Th.

endo,endo-5,6-Bis(hydroxymethyl)-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en

27 g (131 mmol) Anhydrid 46 wird in 280 ml Ether gelöst und unter Rühren so schnell zu einer Auflösung von 21 g (553 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 200 ml Ether getropft, daß das Lösungsmittel gerade siedet. Man erhitzt noch 2 Stunden unter Rückfluß weiter und tropft dann vorsichtig 110 ml Wasser zur Lösung. Es wird abgesaugt, der Niederschlag zweimal mit Ether gewaschen und nach zweitägiger Extraktion des Niederschlags mit siedendem Ether in der Soxhlet-Apparatur die organische Phase eingeengt.
Ausbeute: 24,4 g (124 mmol) ≙ 95 % d. Th.

Ditosylat des endo,endo-5,6-Bis(hydroxymethyl)-1,2,3,4-tetramethylbicyclo-[2.2.0]hex-2-ens

24,4 g (124 mmol) des Diols wird in 150 ml abs. Pyridin gelöst und unter Rühren und Eiskühlung mit 71 g (374 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 100 ml abs. Pyridin innerhalb von zwei Stunden versetzt. Man rührt eine Stunde nach, gießt auf Eis, extrahiert viermal mit Chloroform und wäscht die vereinigten, organischen Phasen mit Wasser pyridinfrei. Es wird kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Hochvakuum vollständig entfernt. Man fügt abs. Methanol zum Rückstand, saugt ab und wäscht zweimal nach.
Gesamtausbeute: 38,3 g (76 mmol) ≙ 61 % d. Th.

Verbindung 47

25 g (223 mmol) Kalium-tert.-butanolat in 90 ml Dimethylsulfoxid werden unter Rühren bei angelegtem Hochvakuum tropfenweise mit 32 g (63 mmol) Ditosylat in 100 ml Dimethylsulfoxid versetzt. Gebildete Produkte werden über eine Brücke direkt in eine auf -196°C gekühlte Vorlage destilliert. Die Zutropfrate wird so eingestellt, daß sich die Reaktionsmischung nicht über 40°C erwärmt. Es wird dann noch 15 Minuten auf 60°C erhitzt. Das Destillat wird aufgetaut und mit 100 ml Ether versetzt. Die Lösung wird mit Wasser mehrmals gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum bei max. 40°C eingeengt. Produkt 47 fällt als farbloses bis schwach gelb gefärbtes Öl an, welches im Tiefkühlschrank längere Zeit haltbar ist.

Ausbeute: 7,4 g (46 mmol) ≙ 73 % d. Th.

Brechungsindex: n = 1,4785

^{1}H-NMR: siehe Literatur[35)]

^{13}C-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 154,1 (s), 141,8 (s), 101,0 (t), 57,2 (s), 10,9 (q), 9,7 (q)

IR (Film): 3070, 2980 - 2880, 2860, 1750, 1680, 1660, 1640, 1440, 1370, 1285, 1200, 1160, 1125, 1080, 1060, 910, 875, 680, 630

MS: 160($M^{\oplus}$, 87 %), 145 (100 %), 130 (58 %), 115 (41 %), 105 (44 %), 91 (46 %), 77 (26 %), 65 (21 %)

Ozonolyse von 47[36]

5,6 g (35 mmol) 47 wird mit 5 ml abs. Pyridin und 160 ml abs. Methylenchlorid versetzt und bei -30°C Ozon durch die Lösung geleitet (Fischer-Ozonisator, getrockneter O_2-Strom, 90-100 l/h entsprechend 3,2 g/h O_3). Nach 39 Minuten ist die Reaktion vollständig (^{1}H-NMR). Man entfernt alle Lösungsmittel im Vakuum, fügt 300 ml Ether zum Rückstand, filtriert und läßt 49 aus der Lösung auskristallisieren. Das Produkt kann unzersetzt in einer Zincke-Apparatur destilliert werden: $Kp_{0,05}$ = 70°C. Bei einer Badtemperatur oberhalb von 120°C zersetzt sich 49.

Ausbeute: 4,8 g (23 mmol) ≙ 66 % d. Th.

Schmelzpunkt: Fp = 51°C

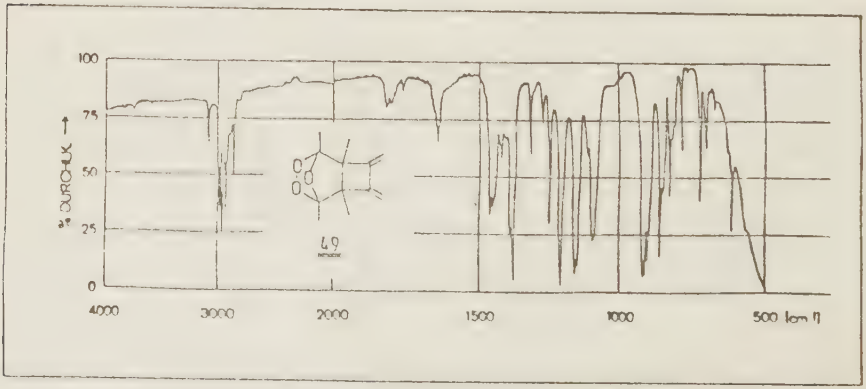
^{1}H-NMR (60 MHz, C_6D_6): 1,1 (s, 6H) 1,4 (s, 6H) 4,4 (s, 2H) 4,9 (s, 2H)

^{13}C-NMR (250 MHz, CD_3COCD_3): 152,6 (s) 113,2 (s) 103,9 (t) 57,2 (s)
11,8 (q) 10,7 (q)

IR (Film): siehe Abb. 21

Abbildung 21

IR-Spektrum von 49



MS: 208 ($M^{\oplus}$, 1 %), 192 (3 %), 160 (5 %), 149 (78 %), 134/133 (81 %), 124/123 (100 %), 106 (62 %), 91 (68 %)

Das Ozonid 49 entsteht unter sonst gleichen Bedingungen auch in Methanol[132] oder Methylenchlorid bei 15°C. Absenkung der Temperatur auf -78°C und Zusatz von Pyridin oder Tetracyanoethylen[133] ändert nichts am Verlauf der Ozonolyse.

Das Produkt wird durch Reduktionsmittel wie Triphenylphosphin[38] oder Dimethylsulfid[37] nicht verändert.

cis-3,4-Diacetyl-3,4-dimethyl-1,2-dimethylencyclobutan (50)

a) 0,3 g (1,4 mmol) des Ozonids 49 werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und zu einer gut gerührten Suspension von 0,5 g (7,7 mmol) Zink-Staub in 10 ml 50 %iger Essigsäure gegeben. Man fügt zur Aktivierung des Zinks eine Spatelspitze Kupfer(I)chlorid hinzu und wartet die schwach exotherme Reaktion ab. Es wird eine Stunde nachgerührt, die organische Phase abgetrennt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutral gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. $Kp_{0,1}$ = 60°-65°C. 50 fällt als farblose Flüssigkeit an.

Ausbeute: 0,15 g (0,8 mmol) ≙ 54 % d. Th.

b) 0,5 g (3,1 mmol) 47 werden zu einer gut gerührten Suspension von 1,3 g (8,2 mmol) Kaliumpermanganat, 0,5 g wasserfreiem Natriumsulfat und 80 mg 18-Krone-6 in 50 ml abs. Benzol gegeben. Man rührt 3,5 Stunden bei 15°C, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert den Rückstand im Hochvakuum.

Ausbeute: 0,5 g (2,6 mmol) ≙ 85 % d. Th.

c) Die Oxidation von 47 ist an eine Literaturvorschrift angelehnt[43]. 0,5 g (3,1 mmol) 47 in 15 ml abs. Ether werden mit 80 mg Osmiumtetroxid versetzt. Unter Rühren tropft man in 20 Minuten 1,47 g (6,9 mmol) Natriummetaperjodat in 15 ml Wasser zu. Es wird eine Stunde nachgerührt und erschöpfend mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Destillation zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum ca. 75 % Umsatz an. Verbindung 50 entsteht selektiv.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,4 (s, 6H) 2,1 (s, 6H) 5,1 (s, 2H) 5,3 (s, 2H)

IR (Film): 3080, 2980, 2930, 2860, 1700, 1420, 1380, 1350, 1270, 1220, 1190, 1110, 1080, 960, 890, 690

4,5-Dihydro-2,3,6,7-tetramethyl-4,5-dimethylenoxepin (52)

Es wird nach einer abgewandelten Literaturvorschrift zur Epoxidierung gearbeitet[41].

5 g (31 mmol) 47 in 100 ml Methylenchlorid wird mit 30 ml 0,5-n-Natriumcarbonat-Lösung und dann portionenweise mit 6,5 g (38 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (Gehalt: ca. 80 %) versetzt und eine Stunde kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Natriumcarbonat-Lösung säurefrei gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert den Rückstand nach Zugabe einer Spatelspitze wasserfreiem Natriumcarbonat im Hochvakuum. $Kp_{0,2} = 50^{\circ}C$. Man erhält 52 als hellgelbes, im Tiefkühlschrank über Natriumcarbonat aufzubewahrendes Öl. 51 läßt sich auch im Rohprodukt ^{1}H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen.

Ausbeute: 3 g (17 mmol) ≙ 55 % d. Th.

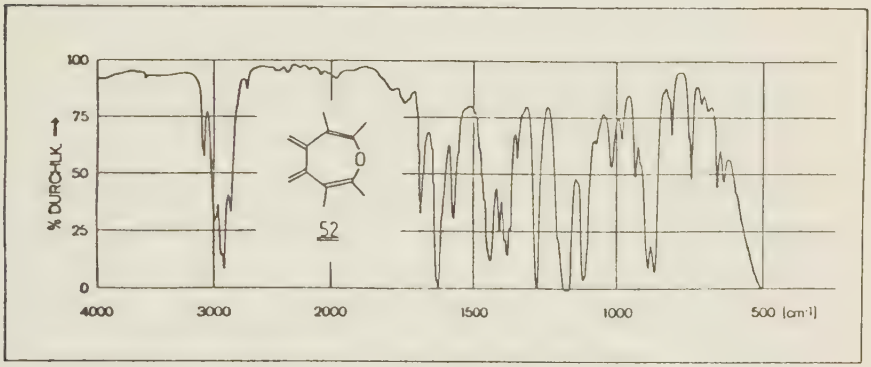
^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,7 (s, 6H) 1,9 (s, 6H) 4,6 (d, 2H, $^2J_{H,H}$ = 2 Hz) 5,0 (d, 2H, $^2J_{H,H}$ = 2 Hz)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 149,9 (s) 149,3 (s) 114,8 (s) 109,0 (t) 19,1 (q) 17,0 (q)

IR (Film): siehe Abb. 22

Abbildung 22

IR-Spektrum von 52



MS: 176 ($M^{\oplus}$, 20 %), 161 (3 %), 133 (45 %), 105 (14 %), 79/77 (11 %) 43 (100 %)

5exo,6exo-Dichlor-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo, 6endo-dicarbonsäure

---

33 g (120 mmol) 28 wird in 50 ml Methanol gelöst. Man fügt eine noch heiße Lösung von 22 g (393 mmol) Kaliumhydroxid in 50 ml Methanol und 50 ml Wasser portionenweise zum Anhydrid.

Es wird eine halbe Stunde nachgerührt, in 600 ml Wasser eingegossen, mit konz. Salzsäure auf pH = 1 angesäuert und abgesaugt. Der weiße Niederschlag wird erst mit Wasser säurefrei und dann mit Benzol gewaschen. Nach mehrtägigem Trocknen über Diphosphorpentoxid im Hochvakuum erhält man die Dicarbonsäure in reiner Form.

Ausbeute: 21 g (72 mmol) ≙ 60 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,2 (s, 6H) 1,6 (s, 6H) 7,2 (s, 2H)

MS: $M^{\oplus}$ (—), 257 (33 %), 239 (20 %), 197/195 (28 %), 119/117 (28 %)

Versuch zur Herstellung des gemischten Anhydrids 53[134)]

10 g (34 mmol) der Dicarbonsäure werden in 60 ml Aceton gelöst und mit 9 g (89 mmol) Triethylamin in 36 ml Aceton versetzt. Unter Eiskühlung tropft man innerhalb von 10 Minuten 10,4 g (96 mmol) Chlorameisensäureethylester in 30 ml Aceton hinzu. Nach einstündigem Rühren bei 0°C zeigt eine Probe in der ^{1}H-NMR-Analyse, daß 56 nicht gebildet wird.

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6endo-dicarbonsäure (55)

50 g (243 mmol) des Anhydrids 46 werden zusammen mit 45 g (804 mmol) Kaliumhydroxid, 200 ml Methanol und 100 ml Wasser 12 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach Eingießen in 1 l Wasser werden Verunreinigungen durch Ether-Extraktion entfernt. Die wäßrige Lösung wird mit konz. Salzsäure auf pH = 1 angesäuert und vom weißen Niederschlag abgesaugt. Der Niederschlag wird mit Wasser säurefrei und danach mit Benzol gewaschen. Nach Trocknen im Exsikkator über Diphosphorpentoxid wird 55 analysenrein erhalten.

Ausbeute: 49 g (219 mmol) ≙ 90 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,2 (s, 6H) 1,4 (s, 6H) 3,3 (s, 2H)

Herstellung des gemischten Anhydrids 56[134)]

23 g (103 mmol) Dicarbonsäure 55 werden in 350 ml Aceton gelöst und auf einmal mit 27 g (267 mmol) Triethylamin in 270 ml Aceton versetzt. Bei 0°C wird unter kräftigem Rühren 31 g (287 mmol) Chlorameisensäureethylester in 120 ml Aceton in 45 Minuten zugetropft und eine Stunde bei 0°C nachgerührt. Die Lösung wird für die Herstellung des Dicarbonsäurediazids 57 eingesetzt.
Aufarbeitung einer Probe liefert 56 als weiße Kristalle, welche nur bis ca. 50°C thermisch stabil sind.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,2 (s, 6H) 1,3 (t, 6H, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz)
1,6 (s, 6H) 3,3 (s, 2H) 4,3 (t, 4H, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz)

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6endo-dicarbonsäurediazid (57)

Verbindung 57 sollte hinter einer Schutz-Scheibe gehandhabt werden.
Zur obigen Lösung des gemischten Anhydrids 56 tropft man bei 0°C 35 g (538 mmol) Natriumazid in 100 ml Wasser hinzu, rührt bei 15°C für zwei Stunden, gießt in 1 l Eiswasser ein und extrahiert erschöpfend mit Ether. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 0°C im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. 57 fällt in durchsichtigen Rauten an.
Ausbeute: 19,7 g (72 mmol) ≙ 70 % bezogen auf 55

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,2 (s, 6H) 1,6 (s, 6H) 3,3 (s, 2H)

IR (CCl_4-Lösung): 2960, 2920, 2860, 2180, 2140, 1855, 1780, 1730, 1440, 1375, 1315, 1240, 1210, 1175, 1095, 1070, 910

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6endo-diisocyanat (58)

19,7 g (72 mmol) des Diazids 57 werden für 2 Stunden in 100 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man 58 analysenrein. Bei Bedarf ist es im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar (80°-85°C; 0,08 mm).

Ausbeute: 15,6 g (72 mmol) ≙ 100 % d. Th.

Schmelzpunkt: Fp = 88°C

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,2 (s, 6H) 1,6 (s, 6H) 3,2 (s, 2H)

IR (CCl_4-Lösung): 2960, 2920, 2860, 2260, 1860, 1780, 1440, 1375, 1315, 1240, 1210, 1070, 910

MS: 218 ($M^{\oplus}$, 1 %), 203 (1 %), 190 (1 %), 176/175 (6 %), 148 (1 %), 134 (50 %), 119 (100 %)

metastabiler Peak bei 105,7

syn-N-Methyloxycarboryl-7,9-diaza-2,3,4,5-tetramethyltricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]-non-3-en-8-on (59)

5 g (23 mmol) Diisocyanat 58 werden mit 20 ml abs. Methanol über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein weißer Rückstand, der bei Bedarf im Hochvakuum zwischen 120° und 130°C (0,05 mm) unzersetzt sublimiert werden kann.

Ausbeute: 5,7 g (23 mmol) ≙ 100 % d. Th.

59 kann auch direkt aus dem Diazid 57 durch einstündiges Erhitzen mit Methanol im Druckgefäß auf 120°C in quantitativer Ausbeute hergestellt werden.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,2 (2s, 6H) 1,6 (s, 6H) 3,3 (2s, 2H) 3,6 (s, 3H)

IR (Film): 3320, 2980, 2920, 2860, 1740, 1720, 1440, 1420, 1380, 1370, 1345, 1305, 1290, 1245, 1230, 1195, 1170, 1150, 1140, 1070, 1040, 955, 925, 770, 670

MS: 250 ($M^{\oplus}$, 1 %), 235 (1 %), 220 (1 %), 208 (12 %), 192 (15 %) 179 (39 %), 176 (15 %), 161 (16 %), 108 (100 %)

syn-7,9-Diaza-2,3,4,5-tetramethyltricyclo[4.3.0.$0^{2,5}$]non-3-en-8-on (60)

a) 4 g (16 mmol) 59 wird mit 300 ml 30 %iger Essigsäure eine Stunde bei 80° bis 90°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 60 als weißen Feststoff.

Ausbeute: 3 g (16 mmol) ≙ 100 % d. Th.

In gleicher Ausbeute erhält man 60, wenn nach gleichem Verfahren das Diisocyanat 58 hydrolysiert wird.

b) 4 g (16 mmol) 59 wird mit 100 ml Methanol, 50 ml Wasser und 4,5 g (80 mmol) Kaliumhydroxid 62 Stunden bei 90°C gerührt, nach Eingießen in 1 l Wasser und Absaugen wird 60 neben Polymeren erhalten (^{1}H-NMR).

Ausbeute: 2 g (8 mmol) ≙ 50 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,2 (s, 6H) 1,6 (s, 6H) 3,3 (s, 2H)

^{13}C-NMR (250 MHz, CD_3COCD_3): 172,9 (s) 141,0 (s) 51,1 (s) 48,0 (d) 15,7 (q) 10,3 (q)

MS: 192 ($M^{\oplus}$, 3 %), 178/177 (1 %), 149 (5 %), 135 (100 %)

Versetzt man 60 mit einem Oberschuß 20 %iger Kalilauge, so geht es in exothermer Reaktion in Lösung. Nach ca. 10 Minuten fällt das Dikaliumsalz aus, welches nur in Dimethylsulfoxid in geringer Menge löslich ist.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3SOCD_3): 1,0 (s, 6H) 1,5 (s, 6H) 2,8 (s, 2H)

Versuche zur Verseifung des Urazols 60 zum Diamin 61

a) 2 g (10 mmol) 60 werden mit 6 g (107 mmol) Kaliumhydroxid in 100 ml Methanol 96 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wird in 500 ml Wasser eingegossen und mit konz. Salzsäure auf pH = 1 angesäuert. Man extrahiert polymere Stoffe (ca. 1,6 g, ^{1}H-NMR-Analyse) mit Ether. Man fügt 40 %ige Kalilauge im Oberschuß zur wäßrigen Lösung. Es fallen ca. 0,3 g des Dikaliumsalzes von 60 aus.
Verminderung der Reaktionszeit führt zur Erhöhung des Anteils an Ausgangsprodukt 60. 61 kann spektroskopisch in keinem Fall erfaßt werden.

b) In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[45] wird 1 g (5,2 mmol) 60 mit 20 ml Wasser zusammen auf 100°C erhitzt. Man fügt in kleinen Portionen 8 g (103 mmol) Natriumperoxid (Gehalt: 90 %) vorsichtig hinzu und erhitzt zwei Stunden weiter. Nach Abkühlen und Ansäuern gewinnt man 0,98 g Ausgangsprodukt zurück.

c) In Abwandlung der Literaturvorschrift[135] wird Triethyloxoniumtetrafluoroborat zur Verseifung eingesetzt.
Das Reagenz ist aus Bortrifluorid-Etherat und Epichlorhydrin in 80 %iger Ausbeute herstellbar[136].
2 g (10 mmol) 60 wird in 25 ml abs. Methylenchlorid suspensiert und unter Argon mit 2 g (10 mmol) Triethyloxoniumtetrafluoroborat versetzt. Nach ca. 1 Minute ist 60 vollständig in Lösung gegangen. Nach ca. 15 Minuten wird die tiefrot gefärbte Lösung im Vakuum eingeengt und mit 50 ml 20 %iger Kalilauge versetzt. Das anfallende Öl wird mit Ether erschöpfend extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels verbleiben ca. 1,9 g Polymere (^{1}H-NMR- und IR-Analyse).

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6exo-dicarbonsäure-diethylester (62)

Die Durchführung der Diels-Alder-Reaktion erfolgt nach einer abgewandelten Literaturvorschrift[16].

Komplex 19 wird aus 197 g (1,5 mol) Aluminiumtrichlorid und 156 g (2,9 mol) 2-Butin in 400 ml Methylenchlorid bei 0°C hergestellt.

187 g (1,1 mol) Fumarsäurediethylester und 250 ml Dimethylsulfoxid werden in 1,3 l Methylenchlorid vorgelegt. Bei -35°C bis -20°C wird in 45 Minuten der Komplex 19 zugetropft (KPG-Rührung). Man gießt in 5 l Wasser ein, trennt die organische Phase ab, wäscht diese zweimal mit Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels werden im Hochvakuum bei 100°C bis 110°C das Dimere 22 und geringe Mengen Fumarsäurediethylester entfernt.

Man erhält 62 als braun gefärbtes Öl in genügend großer Reinheit (^{1}H-NMR).

Ausbeute: 284 g (1,0 mol) ≙ 93 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$)[16]: 1,3 (2t, 6H, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz) 1,5 (2s, 6H)
1,6 (2s, 6H) 3,3 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 19 Hz)
4,1 (2q, 4H, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz)

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6exo-dicarbonsäure (63)

197 g (0,7 mol) 62 wird in 400 ml Methanol gelöst und die Lösung von geringen Mengen ausfallender Verunreinigungen abdekantiert. 62 wird in eine heiße Lösung von 158 g (2,8 mol) Kaliumhydroxid in 250 ml Methanol und 250 ml Wasser eingerührt und 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Man gießt in 4 l Wasser ein, filtriert und säuert die Lösung mit konz. Salzsäure auf pH = 1 an.

Der weiße Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser säurefrei und fünfmal mit Benzol gewaschen. Die anfallende Dicarbonsäure 63 wird im Hochvakuum 3 Tage getrocknet.

Ausbeute: 152 g (0,68 mol) ≙ 96 % d. Th.

Herstellung des gemischten Anhydrids 64

Synthese von 64 erfolgt analog der Versuchsvorschrift zu Verbindung 56.

Ausbeute: 90 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,1 (s, 3H) 1,3 (s, 3H) 1,4 (t, 6H, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz) 1,6 (s, 6H) 3,4 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 19 Hz) 4,3 (q, 4H, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz)

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6exo-dicarbonsäure-diazid (65)

Herstellung erfolgt analog zu Verbindung 57.

65 fällt als farbloses Öl an.

Ausbeute: 73 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,0 (s, 3H) 1,2 (s, 3H) 1,6 (2s, 6H) 3,3 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 18 Hz)

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6exo-diisocyanat (66)

100 g (0,36 mol) 65 werden in 2 l abs. Toluol langsam zum Sieden erhitzt. Bei 80°C setzt Stickstoff-Entwicklung ein, welche bei 100°C stürmisch verläuft. Man erhitzt noch 45 Minuten weiter und entfernt das Lösungsmittel vollständig im Vakuum. 66 verbleibt als halbfestes Produkt.

Ausbeute: 76 g (0,35 mol) ≙ 95 d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,1 (s, 3H) 1,2 (s, 3H) 1,6 (s, 3H) 1,7 (s, 3H) 3,4 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 8 Hz)

^{13}C-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 143,5 (s) 140,6 (s) 61,5 (d) 61,1 (d) 51,2 (s) 50,0 (s) 15,1 (q) 10,5 (q) 8,8 (q)

IR (Film): 2950 - 2910, 2860, 2380, 2240, 2140, 1720, 1705, 1685, 1540 - 1460, 1435, 1370, 1315, 1280, 1220, 1090, 1055, 940, 910, 890

MS: 218 ($M^{\oplus}$, 8 %), 203 (28 %), 190 (19 %), 176 (100 %), 161 (36 %), 148 (42 %), 133 (21 %), 120 (45 %), 108 (85 %), 93/91 (89 %), 79/77 (69 %)

N,N'-Bis(methyloxycarbonyl)-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6exo,diamin (67)

---

76 g (0,35 mol) 66 werden in 500 ml abs. Methanol 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum fällt 67 als weißer Feststoff an.

Ausbeute: 98 g (0,35 mol) ≙ 100 % d. Th.

Schmelzpunkt: Fp = 179°C (Zers.)

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 0,9 (s, 3H) 1,1 (s, 3H) 1,6 (s, 6H) 3,6 (s, 6H) 3,8 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 11 Hz) 6,2 - 6,6 (2s, 2H)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 157,0 (s) 156,7 (s) 144,3 (s) 138,9 (s) 58,7 (d) 57,6 (d) 52,2 (q) 52,0 (q) 50,5 (s) 48,9 (s) 15,4 (q) 11,0 (q) 8,9 (q) 7,9 (q)

IR (KBr): 3340, 2960 - 2920, 2870, 1700, 1540, 1440, 1390, 1310, 1260, 1060, 1030, 780

MS: $M^{\oplus}$ (---), 207 (80 %), 192 (16 %), 161 (57 %) 148 (43 %), 108 (100 %), 93 (43 %)

1,2,3,4-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en-5endo,6exo-diamin (68)

97 g (0, 34 mol) 67 werden mit 121 g (2,2 mol) Kaliumhydroxid in 1 l Ethanol 36 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C fügt man 268 ml 36 %ige Salzsäure in Portionen hinzu. Man rührt 30 Minuten nach. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, danach fügt man eine eiskalte Lösung von 122 g Kaliumhydroxid in 400 ml Wasser hinzu und extrahiert sechsmal mit Chloroform. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird im Hochvakuum in der Zincke-Apparatur destilliert: $Kp_{0,04}$= 90°C. Die Badtemperatur wird bis auf ca. 150°C in der letzten Destillationsphase erhöht. Das Diamin 68 fällt als hellbraunes, sehr hygroskopisches Öl an.

Im Tiefkühlschrank ist es unter Feuchtigkeitsausschluß monatelang haltbar.

Ausbeute: 31,5 g (0,19 mol) ≙ 55 % d. Th.

Das Ausgangsprodukt 67 wird durch 25 %ige Essigsäure (1 Stunde 100°C) bzw. Natriumperoxid (2 Stunden 100°C) nicht verändert.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 0,9 (s, 3H) 1,0 (s, 3H) 1,3 (variabel, s, 4H) 1,5 (s, 3H) 1,6 (s, 3H) 2,6 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 9 Hz)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$, vgl. Abb. 4): 143,6 (s) 139,0 (s) 64,7 (d) 62,2 (d) 51,0 (s) 48,3 (s) 15,7 (q) 11,3 (q) 8,7 (q) 7,8 (q)

IR (Film, vgl. Abb. 5): 3360 - 3280, 2960 - 2850, 1600, 1430, 1360, 1300, 1230, 1145, 1110, 1075, 1060, 1040, 1030, 1000 - 700, 650

MS: 166 ($M^{\oplus}$, 0,3 %), 149 (24 %), 134 (100 %), 108 (77 %), 93 (52 %)

Versuche zur Oberführung von Cyclohexylamin in Cyclohexanon

Es wird in der Reihe der in Tabelle 2 angegebenen Verfahren jeweils nach Literaturvorschrift vorgegangen.

Mit je 1 g (5,8 mmol) eingesetztem Cyclohexylamin ergeben sich folgende Ausbeuten an Cyclohexanon nach Aufarbeitung (Destillation, Reinheitstest: ^{1}H-NMR- und IR-Analyse).

Nr.	Reagenz	Ausbeute an Cyclohexanon	Bemerkungen	Lit.
1	NaOCl	25 %	ca. 60 % Umsatz nach 2 h	46
2	PhSeOCl	80 %		47
3	H_2O_2/Na_2WO_4	(72 %)	Oxim ist Endprodukt	48
4	NCS/Base	20 %	ca. 25 % Umsatz	49
5	$KMnO_4$	50 %		50
6	$K_2S_2O_8/Ag^{\oplus}$	35 %	ca. 40 % Umsatz	51
7	Pyridin-2-carbaldehyd/ m-DPBA/Base	20 %	Ausbeute an Schiff'scher Base: 100 %	52
8	Ag_2O/J_2	10 %	Rest: Polymere	53

Versuche zur Oberführung von Diamin 68 in das Diketon 48

Allgemeine Verfahrensweise:

Das Verschwinden des Diamins 68 wird in allen Fällen durch mehrfache Probennahme ^{1}H-NMR-spektroskopisch verfolgt (charakteristische Signale bei 2,6 und 1,3 ppm); durch IR-Analyse wird versucht, das Diketon 48 oder dessen Dioxim zu erfassen.

Weiterhin wird jede Probe dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel- und Aluminiumoxid-Schichten untersucht. Rohprodukt und gereinigte Produkte werden in jedem Fall ^{1}H-NMR- und IR-spektroskopisch analysiert. Jeder beschriebene Versuch ist mehrfach durchgeführt wordne.

a) 0,3 g (1,8 mmol) 68 wird zu einer gut gerührten Suspension von 70 mg Tetra-n-butylammoniumhydrogensulfat, 10 ml Methylenchlorid und 10 ml einer ca. 10 %igen Natriumhypochlorit-Lösung getropft. Nach zweistündigem Rühren wird die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 260 mg Feststoff. N,N'-Dichlorimin kann hierin nicht nachgewiesen werden.

b) Phenylselenenylchlorid[+)] wird nach Literaturangaben[47)] ozonisiert. Die entstehende Phenylselenoxychlorid-Lösung besitzt einen Gehalt von 0,1 g/ml Methylenchlorid.
0,5 g (3 mmol) 68 werden in 16 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Unter Argon tropft man in 5 Minuten 16 ml (7,7 mmol) der Phenylselenoxychlorid-Lösung hinzu. Nach 5 Minuten wird die tiefrot gefärbte Lösung mit 65 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 1,8 g Substanz. Dünnschichtchromatographische Reinigung auf Kieselgel (Fließmittel: Chloroform) ergibt 1,2 g (3,8 mmol) Diphenyldiselenid als gelben Feststoff und 0,6 g Polymere.

[+)] Für die Bereitstellung dieses Reagenzes danke ich Herrn Dr. K. Jelich.

c) 1,7 g (10,2 mmol) 68 werden mit 0,8 g (2,4 mmol) Natriumwolframat-Dihydrat in 12 ml Wasser gelöst. Man tropft unter Eiskühlung in 75 Minuten 4,3 ml (42 mmol) 33 %iges Wasserstoffperoxid zu. Nach Zugabe von 10 ml Methanol wird 5 Stunden bei 0°C gerührt und erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben ca. 0,6 g Rückstand. Aus dem Rückstand nach Einengen der wäßrigen Lösung lassen sich mit heißem Ethanol 1g Feststoff extrahieren. In den erhaltenen Substanzen kann das Dioxim der Verbindung 48 spektroskopisch nicht erfaßt werden. Auch Variation der Reaktionsbedingungen (Erhöhung der Temperatur auf 45°C mit Verkürzung der Zeit auf 40 Minuten) ändert nicht den Verlauf.

d) 0,3 g (1,8 mmol) 68 in 20 ml Chloroform werden bei -30°C mit 0,8 g (6 mmol) N-Chlorsuccinimid portionenweise versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei 0°C wird viermal mit Wasser geschüttelt. Die organische Phase liefert nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels 0,4 g eines braun gefärbten Öles. Das ^{1}H-NMR-Spektrum läßt keine Rückschlüsse auf entstandenes N,N'-Dichlordiamin zu. Zweistündige Behandlung des Rückstandes bei 50°C mit 2 g (29 mmol) Kaliummethanolat in 50 ml Methanol gibt nach Ansäuern mit 1 %iger Essigsäure aufgrund der spektroskopischen Daten keinen Hinweis auf 48. Anwendung von N-Bromsuccinimid ändert nichts am Reaktionsverlauf.

e) Eine Mischung von 50 ml Wasser, 50 ml tert.-Butanol, 7,8 g (49 mmol) Kaliumpermanganat und 5 g Calciumsulfat wird auf 50°C erhitzt und unter Rühren auf einmal 1,5 g (9 mmol) 68 zugegeben. Die Temperatur steigt kurzzeitig auf 85°C. Nach 15 Sekunden fügt man 100 ml Chloroform zum gebildeten Braunstein-Niederschlag. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Chloroforms verbleiben ca. 0,5 g 68 und 0,8 g Polymere.

f) 2 g (12 mmol) 68 in 40 ml Wasser werden mit 0,1 g Silbernitrat versetzt. Es werden erst 4,8 g Natriumhydroxid und danach unter Eiskühlung 8,5 (31 mmol) Kaliumperoxodisulfat hinzugefügt. Nach fünfstündigem Rühren bei 20°C wird erschöpfend mit Ether extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der braune Rückstand (1,72 g) besteht aus Polymeren.

g) 5 g (30 mmol) 68 in 50 ml abs. Tetrahydrofuran werden mit 6,6 g (62 mmol) Pyridin-2-carbaldehyd versetzt. Nach Zugabe von 15 g 5-Å-Molekularsieb wird 4,5 Stunden gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels erhält man eine hellgelbe Substanz, welche aus Chloroform umkristallisiert werden kann. 69 ist spektrenrein.

Ausbeute: 9,9 g (29 mmol) ≙ 96 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,0 (s, 3H) 1,3 (s, 3H) 1,6 (s, 6H) 4,1 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 15 Hz) 7,1 - 8,6 (m, 10H)

MS: 344 ($M^{\oplus}$, 32 %), 329 (16 %), 314 (11 %), 299 (6 %), 266 (13 %), 252 (27 %), 238 (35 %), 223 (44 %), 211 (100 %), 198 (32 %), 145 (43 %), 119 (48 %), 107 (39 %)

2 g (5,8 mmol) 69 in 5 ml abs. Methylenchlorid wird in 30 Minuten bei 0°C mit 2,3 g (13,4 mmol) m-Chlorperbenzoesäure (Gehalt: 85 %) in 20 ml abs. Methylenchlorid versetzt und 30 Minuten bei 0°C nachgerührt. Man wäscht die organische Phase mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei und trocknet sie über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 1,36 g Öl. Weder das ^{1}H-NMR-Spektrum noch eine dünnschichtchromatographische Analyse des Rohproduktes geben einen Hinweis auf das gewünschte Dioxaziridin.

Variation der Reaktionsbedingungen (inverse Zugabe, Absenkung der Temperatur auf -78°C) ändern den Verlauf nicht. 69 wird jeweils vollständig zersetzt.

h) 0,2 g (1,2 mmol) 68 in 25 ml abs. Methylenchlorid wird mit 5 g (22 mmol) frisch hergestelltem Silberoxid und unter Argon auf einmal mit 4 g (16 mmol) Jod unter starkem Rühren versetzt. In einer exothermen Reaktion wird Ammoniak-Gas freigesetzt. Nach 5 Minuten wird filtriert und an einer Kieselgel-Säule chromatographiert (Fließmittel: Benzol). Überschüssiges Jod läßt sich quantitativ entfernen. Das Chloroform-Eluat enthält 180 mg Polymere. Langsame Zugabe von Jod, gelöst in Methylenchlorid, ergibt dasselbe Ergebnis.

Tetramethylcyclobut-1-en-3,4-dicarbonsäureanhydrid (70) aus dem Diamin 68

2 g (12 mmol) 68 in 100 ml abs. Methylenchlorid wird unter Argon mit 21 g (97 mmol) Quecksilberoxid und danach auf einmal mit 20 g (79 mmol) Jod versetzt. Es findet eine exotherme Reaktion statt. Das entstehende Ammoniak-Gas wird mit Argon in 100 ml 0,01-n-Schwefelsäure übergetrieben. Diese wird gegen Bromthymolblau mit 0,01-n-Kalilauge zurücktitriert. Es sind 360 mg Ammoniak-Gas entwickelt worden (≙ 88 % der theor. Menge). Nach 5 Minuten wird die Suspension filtriert und das Methylenchlorid abgezogen. Im öligen Rückstand (1,6 g) ist nach ^{1}H-NMR-Analyse der Hinweis auf ein einheitliches Produkt neben Polymeren enthalten. Man chromatographiert über eine Kieselgel-Säule. Mit Benzol lassen sich Jod-Reste vollständig entfernen. Danach wird mit Chloroform eluiert. Man erhält einen weißen Feststoff, der sich bei 0,1 mm und 100°C unzersetzt sublimieren läßt.

Ausbeute: 240 mg (1,33 mmol) ≙ 12 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, C_6D_6)[54] : 1,0 (s, 6H) 1,3 (s, 6H)

IR (KBr): 2970, 2920, 1750, 1690, 1440, 1375, 1335, 1285, 1255, 1100, 1060, 825, 805, 630, 620, 605, 475, 450

MS: 180 ($M^{\oplus}$, 38 %), 165 (3 %), 151 (9 %), 136 (4 %), 126 (8 %), 108 (100 %), 93 (36 %)

Versuche zur Herstellung von 1,2-Dioxabenzocyclobuten (71) nach Literaturangaben[58]

Eine berechnete Menge Silbernitrat wird als Lösung in überschüssige, verdünnte Natronlauge eingegossen, der ausfallende Niederschlag wird filtriert und mindestens zwölfmal mit Wasser ausgewaschen (Filtrat besitzt einen pH-Wert von ca. 8). Danach wäscht man sechsmal mit 96 %igem Ethanol und viermal mit abs. Ether. Das Silberoxid wird im Hochvakuum über Diphosphorpentoxid für drei Stunden getrocknet und sofort eingesetzt.

1,5 g (6,5 mmol) Silberoxid, 1,5 g wasserfreies Natriumsulfat und 7 ml abs. Ether werden unter Schutzgas geschüttelt und mit 80 mg (0,7 mmol) 1,2-Dihydroxybenzol versetzt. Nach 15 Sekunden wird direkt in auf - 50°C vorgekühlten Petrolether (Siedebereich 40/60, über Natrium redestilliert) filtriert. Es fallen augenblicklich rote Kristalle von o-Benzochinon aus.
Auch bei mehrfacher Wieerholung ist in keinem Falle das Entstehen farbloser Kirstalle beobachtet worden.
Auch 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-dihydroxybenzol (siehe unten) führt unter denselben Versuchsbedingungen direkt zum Tetramethyl-o-benzochinon (84)

Addition von photochemisch erzeugtem Dehydrobenzol (72) an trans-1,2-Dichlorethen

Nach literaturbekanntem Verfahren wird Phthalsäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid in 90 %iger Ausbeute zu Phthaloylchlorid umgesetzt[139]. Dieses reagiert mit Natriumperoxid in 55 % Ausbeute zu Phthaloylperoxid (73)[63]. Der Peroxid-Gehalt ist zu 94 - 96 % bestimmt worden[64].

In Anlehnung an die literaturbekannte Addition von cis-1,2-Dichlorethen an Dehydrobenzol[65] werden 5 g (30 mmol) 73 in 150 ml Aceton p.A. und 144 g (1,5 mol) trans-1,2-Dichlorethen in einer Pyrex-Apparatur mittels Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W (Philips, wassergekühlt) bei 15°C belichtet. Nach 12 Stunden Bestrahlung lassen sich dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Chloroform) nur noch Spuren an 73 nachweisen. Man entfernt die Lösungsmittel im Vakuum und digeriert den Rückstand mit Petrolether (Siedebereich 40/60). Im festen Rückstand lassen sich neben Phthalsäureanhydrid und Polymeren das Dimere 75 und Trimere 76 dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Chloroform) durch Vergleich mit vorhandenen Referenzsubstanzen nachweisen. Präparative Trennung ergibt ca. 1,5 g (10 mmol) 78, 200 mg (1,3 mmol) 75 und 50 mg (0,2 mmol) 76 neben 3,5 g nicht weiter identifizierten Produkten. Aus der Petrolether-Lösung gewinnt man 650 mg (3,8 mmol) 74 (1H-NMR-Analyse).
Variation des Lösungsmittels (Methylenchlorid[64]) und Absenkung der Temperatur auf -40°C führt zu denselben Produkten.
Ausbeute: 0,65 g (3,8 mmol) 74 ≙ 12,4 % bezogen auf 73

Gaschromatographische Reinigung (Apiezon 20 %, 2m, Säulentemperatur 130°C, t_R = 19) liefert beide Isomere von 74.

^{1}H-NMR: siehe Literatur[65]

MS: 172 ($M^{\oplus}$, 100 %), 137 (88 %), 102 (41 %), 75 (11 %), 68 (12 %)

Versuch zur Herstellung von 1,2-Dioxabenzocyclobuten (71) durch Anlagerung von Sauerstoff an Dehydrobenzol (72)

In der auf Abb. 6 skizzierten Apparatur befindet sich eine Lösung von 2,5 g (15,2 mmol) 73 in 250 ml Aceton p.A.

Externe Kühlung auf -45°C erfolgt im Kryostaten. Der über Diphosphorpentoxid vorgetrocknete Sauerstoff wird auf 10 l/h eingeregelt und perlt über eine Glasfritte durch die Lösung. Es wird mittels Quecksilberhochdrucklampe HPK 125 W (Philips, wassergekühlt) bestrahlt (doppelt isolierter Pyrex-Belichtungsschacht). Ungefähr alle zehn Stunden wird eine Probe genommen und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei -45°C durch ^{1}H-NMR- und dünnschichtchromatographische Analyse untersucht. Nach 85 Stunden Bestrahlung läßt sich 73 nur noch in Spuren nachweisen (DC-Analyse). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der feste Rückstand ergibt nach präparativer Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform) 670 mg (4,5 mmol) 78, 420 mg (2,8 mmol) 75, ca. 40 mg (0,1 mmol) 76, 1,0 g (6 mmol) 77 und 370 mg Polymere, aus deren spektroskopischer Analyse sich kein Hinweis auf 71 oder dessen Folgeprodukte ergibt. Verbindungen 78, 75 und 76 haben als Referenzsubstanzen vorgelegen.

Belichtung von Phthaloylperoxid (73) unter Schutzgas

2,5 g (15,2 mmol) 73 und 250 ml Aceton p.A. wird unter den oben beschriebenen Bedingungen bei -45°C belichtet. Anstatt Sauerstoff perlt getrocknetes Argon-Gas durch die Reaktionslösung.
Nach 85 Stunden Bestrahlung entstehen dieselben Produkte im ungefähr gleichen Verhältnis (SC-Trennung) wie vorher.
Ausbeute: 1 g (6 mmol) 77 ≙ 39 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 7,3 (dt), 7,4 (d), 7,5 (m), 8,0 (dt)

IR (KBr): siehe DMS-Kartei, Spektrum Nr. 4645[66)]

MS: 168 ($M^{\oplus}$, 100 %), 152 (40 %), 139 (17 %), 92 (1 %), 84 (10 %), 76 (6 %)

Addition von Singulett-Sauerstoff an trans-1,2-Diphenylethen[68)]

In der oben beschriebenen Apparatur werden 1 g (5,6 mmol) trans-1,2-Diphenylethen und 0,2 g 9-Fluorenon in 250 ml Methylenchlorid bei -45°C im Sauerstoff-Strom belichtet. Nach 26 Stunden Bestrahlung wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der entstandene Benzyldehyd destilliert. Man erhält 850 mg (8,7 mmol) Aldehyd.
Anwendung von polymergebundenem Bengalrosa B (1 g), hergestellt aus Polystyrol/Divinylbenzol-Copolymerem und Chlormethyl-methylether[140)] und nachfolgender Reaktion mit Bengalrosa B[69)] führt nach 18 Stunden, meso-Tetraphenylporphin[67)] (0,3 g) nach 32 Stunden Bestrahlung ebenfalls zu ca. 0,85 g Benzaldehyd.

Versuch zur Herstellung von 1,2-Dioxabenzocyclobuten (71) durch Anlagerung von Singulett-Sauerstoff an Dehydrobenzol (72)

Zugabe von 0,5 g 9-Fluorenon bzw. 1 g polymergebundenem Bengalrosa B oder 0,6 g meso-Tetraphenylporphin zur 1 %igen Lösung von 73 in Methylenchlorid liefert unter den für Triplett-Sauerstoff angegebenen Versuchsbedingungen nach 80 Stunden Bestrahlung mit HPK 125 W bei -45°C dieselben Produkte im gleichen Verhältnis wie dort. 71 oder dessen Folgeprodukte können spektroskopisch wiederum nicht nachgewiesen werden.

Hexamethyldewarbenzol (80)

Da die Synthese nach Angaben von W. Schäfer[71] ausschließlich zu Hexamethylbenzol führte, mußte die Arbeitsvorschrift abgewandelt werden.

Unter Argon werden 2 g trockenes Natriumhydrogencarbonat, 750 ml abs. Benzol und 45 g (0,34 mol) Aluminiumtrichlorid mittels KPG-Rührer 5 Minuten suspensiert. Innerhalb von 90 Minuten wird 718 g (13,3 mol) redestilliertes 2-Butin zugetropft. Hierbei steuert man die Innentemperatur der Mischung mit einem Eisbad so, daß 35°C nicht überschritten werden. Es wird 3 Stunden bei 30°C nachgerührt, auf 0°C abgekühlt und in eine auf 0°C vorgekühlte Lösung von 60 g Natriumcarbonat in 500 ml Wasser eingerührt. Man extrahiert die Suspension mit Benzol, trocknet die organische Phase kurz über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei max. 40°C. Der Rückstand wird im Hochvakuum destilliert: $Kp_{0,2}$ = 28°C (Vorlauf: Benzol). Gegen Ende der Destillation steigert man die Badtemperatur auf ca. 70°C, bis im Kühleransatz festes Hexamethylbenzol erscheint.

80 wird im Tiefkühlschrank aufbewahrt.

Ausbeute: 231 g (1,43 mol) ≙ 32 % d. Th.

1,2,5,6-Tetramethyltricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-3,4-dion (83)

Ausgangssubstanz ist Hexamethyldewarbenzol (80), welches nach H. Hogeveen[70] mit Brom/Triethylamin in 81 überführt wird.

Ausbeute: 31 % (Ansatz 0,9 mol 80)

Spektren von 81: siehe Literatur[70]

GC-Reinigung: SE 30, 10 %, 2m, Säulentemperatur: 90°C, t_R = 2

Ozonolyse von 81 in Pyridin/Methylenchlorid bei -70°C nach Literaturangaben[36] liefert 82.

Ausbeute: 42 % (Ansatz: 67 mmol 81)

Spektren von 82: siehe Literatur[142)36]

Reinigung: Redestillation über eine kurze Vigreux-Kolonne,

$Kp_{0,07}$ = 50° - 55°C

82 wird in Methanol nach Angaben der Literatur[36] weiterozonisiert zu 83

Ausbeute: 42 % (Ansatz: 12 mmol 82)

Spektren von 83: siehe Literatur[142)36]

Reinigung: Umkristallisation aus Ether

Fp = 141°C (Literatur[142]: 142,5°C)

Allgemeine Beschreibung zur Kurzzeitthermolyse

Apparatur:

Ein senkrecht aufgestelltes, mit Quarzsplittern beschicktes Quarzrohr (Durchmesser ca. 1 cm, Länge ca. 40 cm) wird von außen mit einem Widerstandsofen beheizt (Temperaturkonstanz: ca. ± 5 Grad). Die Temperatur wird direkt am Glasrohr über ein Thermoelement erfaßt und elektronisch angezeigt.

Das Quarzrohr ist oben mit einem vakuumdichten, hitzefesten Septum verschlossen und mündet unten in einem eingeschliffenen NMR-Probenrohr mit seitlichem Ansatz zur Vakuumanlage. Das NMR-Rohr wird auf -196°C gekühlt.

Verfahrensweise:

Es wird abgewartet, bis die vorgewählte, über ein Steuergerät eingeregelte Temperatur auf ± 5 Grad konstant ist. Die Anlage wird nun auf 5×10^{-3} mm evakuiert und von der Vakuumanlage getrennt (Leckrate: ca. $1,2 \times 10^{-3}$ Torr/Minute).

Die in d_6-Benzol gelöste Substanz wird durch das Septum mittels gasdichter GC-Spritze langsam injiziert. Nach ca. 1 Minuten wird mit Argon belüftet und das Pyrolysat ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Temperatur wird so eingestellt, daß sich das Ausgangsprodukt zu mindestens 90 % umgesetzt hat. Zur präparativen Thermolyse wird die Substanzlösung in 0,25 ml-Portionen eingespritzt. Zwischen jeder Injektion stellt man den Unterdruck wieder her. Flüchtige Substanzen werden in einer in die Vakuumkette eingebauten Kühlfalle bei -196°C ausgefroren.

Kurzzeitthermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-dimethylentricyclo-[3.1.0.0^{2,6}]hexan (81)

Apparatur und Verfahrensweise: siehe oben

Es werden 0,5 ml einer 25 %igen Lösung des Diens 81 bei 480°C thermolysiert. Das zu 71 % entstehende 96 wird gaschromatographisch abgetrennt (Apiezon 20 %, 2m, Säulentemperatur 170°C, t_R = 8). Das Pyrolysat enthält noch 6 % Ausgangsprodukt 81 (t_R = 1,1) sowie noch zwei weitere Produkte (t_R = 3,4 und 5,0), die jedoch nicht weiter identifiziert werden.

Spektren und physikalische Eigenschaften von 96: siehe Literatur[81)]

Kurzzeitthermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3-methylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-4-on (82)

Apparatur und Verfahrensweise: siehe oben

Es wird 1,5 ml einer 25 %igen Lösung von 82 bei 470°C thermolysiert.

Gaschromatographische Auftrennung (Apiezon 20 %, 2m, Säulentemperatur 180°C) des Thermolysates liefert 86 % von 93 (t_R = 11,4) neben zwei, nicht weiter untersuchten Substanzen (t_R = 9,2 mit 7 % und t_R = 9,7 mit 6 %). Dünnschichtchromatographische Trennung des Pyrolysates auf Kieselgel (Fließmittel: Chloroform) liefert 78 % von 93, 12 % eines unbekannten Produktes und Polymere.

Schmelzpunkt von 93: Fp = 124°C

^{1}H-NMR (60 MHz, C_6D_6): 2,0 (s, 15H) 4,0 (s, 1H)

$Eu(fod)_3$-d_{27} trennt das Signal bei 2,0 ppm auf (9H : 6H). Schütteln mit Deuteriumoxid läßt das Signal bei 4,0 ppm verschwinden.

IR (KBr, vgl. Literatur[80]): 3400, 2920, 1570, 1460, 1340, 1310, 1250, 1090, 1065, 1020

MS: siehe Literatur[141]

UV: siehe Literatur[137]

Kurzzeitthermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,4-dion (83)

Apparatur und Verfahrensweise: siehe oben

Es werden 2,8 g einer 13 %igen Lösung von 83 bei 40°C thermolysiert. Dünnschichtchromatographische Analyse (Kieselgel, Fließmittel: Ether/Petrolether 40/60, 70 : 30 v/v) ergibt nur 86 als einziges Produkt neben geringen Mengen Polymeren.

86 läßt sich durch Sublimation bei 0,05 mm und 60°C reinigen.

Ausbeute: 560 mg ≙ 93 % d. Th.

^{1}H-NMR: siehe Literatur[72]

IR (KBr): 2985, 2940, 1760, 1685, 1640, 1440, 1380, 1330, 1200 - 1000, 960

MS: 272 ($M^{\oplus}$, 12 %), 136 (100 %), 121 (8 %), 108 (4 %), 93 (6 %)

UV (Ethanol): $\lambda_{max.}$ = 238 nm (ε = 4.700 cm^2/mol)

Chemolumineszens-Versuche mit 1,2,5,6-Tetramethyltricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]-hexan-3,4-dion (83)

a) In eine 10 ml-Glasampulle werden 0,5 g 83 und 5 ml Diphenylether eingefüllt. Man spült die Ampulle 5 Minuten mit Argon und schmilzt im Hochvakuum ab.
Die Temperatur der aus einem stufenlos einstellbaren Heißluftgenerator ausströmenden Luft wird mittels Thermoelement geeicht (Abweichung: ca. ± 20 Grad).
In völlig abgedunkelter Umgebung wird nach zweiminütiger Adaption des Auges die Ampulle im Warmluftstrom auf 450°C erhitzt.
Ein Leuchten kann visuell nicht festgestellt werden.
Dünnschichtchromatographisch kann Verbindung 86 nachgewiesen werden.
Ausgangsprodukt 83 hat vollständig abreagiert.

b) Wiederholung unter denselben Bedingungen bei Zugabe von je 80 mg der thermisch stabilen Sensibilisatoren Rubren, Anthracen bzw. 9,10-Diphenylanthracen läßt eine Lichterscheinung ebenfalls vermissen.

Chemolumineszens-Versuche mit 1,2,5,6-Tetramethyl-3-methylentricyclo-[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-4-on (82)

a) Es werden 0,5 g 82 pro Experiment eingesetzt.
Durchführung: vgl. Chemolumineszens-Versuche von 83.
Eine Leuchterscheinung wird nicht festgestellt.

b) Zugabe von Rubren, Anthracen bzw. 9,10-Diphenylanthracen (je 80 mg) unter den gleichen Bedingungen führt nicht zu einer sichtbaren Chemolumineszens.

Thermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3-methylentricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-4-on (82) in Gegenwart von Alkenen

a) 0,5 g (3,1 mmol) 82 wird in 8 ml redestilliertem Acetylendicarbonsäuredimethylester gelöst und unter Schutzgas in eine 20 ml-Pyrex-Ampulle eingefüllt. Diese erhitzt man nach Abschmelzen im Metallbad für 150 Minuten auf 230°C. Nach Abkühlen wird der Ampulleninhalt im Hochvakuum vom Ester befreit und der Rückstand dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Fließmittel: Ether) aufgetrennt.
Außer Polymeren gewinnt man 330 mg (2 mmol) 93 (^{1}H-NMR- und IR-Analyse).

b) 0,5 g (3,1 mmol) 82 wird bei 260°C für 30 Minuten unter sonst gleichen Bedingungen mit 10 ml redestilliertem Fumarsäuredimethylester umgesetzt. Dünnschichtchromatographische Auftrennung liefert 0,45 g (2,7 mmol) 93.

Tetramethyl-o-benzochinon (84)

1,2,3,4-Tetramethylbenzol wird nach L.I. Smith, L.R. Hac[73] in 40 % Ausbeute in das 1,2,3,4-Tetramethyl-5,6-dinitrobenzol überführt.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 2,2 (s, 6H) 2,3 (s, 6H)

Die Dinitroverbindung läßt sich mit Hilfe von Raney-Nickel/Wasserstoff in 63 % Ausbeute zum 1,2-Diamino-3,4,5,6-tetramethylbenzol reduzieren[73].

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 1,9 (s, 12H) 3,4 (s, 4H)

Das Hydrochlorid des Diamins wird mit Chlor/Zinn(-II)chlorid in 63 % Ausbeute zum 1,2-Dihydroxy-3,4,5-6-tetramethylbenzol überführt[73].

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3): 2,0 (s, 6H) 2,1 (s, 6H) 6,7 (s, 2H)

MS: 166 ($M^{\oplus}$, 100 %), 151 (87 %), 149 (10 %), 137 (5 %), 123 (6 %), 105 (7 %), 91 (6 %), 77 (7 %)

Mit Silberoxid läßt sich der Alkohol in 51 % Ausbeute zum Tetramethyl-o-benzochinon (84) oxidieren.

Schmelzpunkt: Fp = 83°C (Zers.) (Literatur[126]: Fp = 110°-111°C)

Die Substanz 84 ist unter 0°C mehrere Tage haltbar.

Spektren von 84: siehe Literatur[126]

Diels-Alder-Addukt von Tetramethyl-o-benzochinon (84)

Zur Bestätigung seiner Struktur wird 84 an Acetylendicarbonsäuredimethylester addiert.

0,6 g (3,7 mmol) 84 und 1,56 (11 mmol) redestillierter Acetylendicarbonsäuredimethylester werden in 5 ml Toluol eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt im Hochvakuum bei max. 50°C das Lösungsmittel, fügt 25 ml abs. Ether zum Rückstand, rührt 10 Minuten und saugt vom Niederschlag ab. Dieser wird noch dreimal mit Ether gewaschen. Der 1,4,5,6-Tetramethylbicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-7,8-dion-2,3-dicarbonsäuredimethylester fällt als zitronengelber Feststoff an.

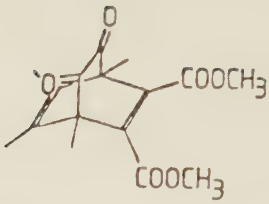
Ausbeute: 0,25 g (0,82 mmol) ≙ 22 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, CD_3COCD_3):

1,6 (s, 6H)

1,9 (s, 6H)

3,7 (s, 6H)



MS: $M^{\oplus}$ (——), 250 (12 %), 218 (96 %), 191 (12 %), 160 (100 %), 132 (15 %), 117 (14 %), 91 (14 %), 51 (11 %)

Kurzzeitthermolyse von Tetramethyl-o-benzochinon (84)

Apparatur und Verfahrensweise: siehe oben

Es werden 1,2 g einer 20 %igen Lösung von frisch hergestelltem 84 bei 650°C thermolysiert. Im Thermolysat findet man nach Sublimation neben Polymeren ausschließlich 86.

Ausbeute: 50 mg (0,18 mmol) ≙ 13 % d. Th.

Allgmeine Beschreibung zur Kinetik in der Gasphase

Die Kinetikapparatur ist von W.R. Roth[82] beschrieben. Sie wird vor jeder Meßreihe mit 2 ml Silyl 8 (Firma Pierce) für 12 Stunden bei 150°C desaktiviert. Nach der in der Literatur auch angegebenen Verfahrensweise wird jeweils eine bestimmte Menge der zu vermessenden Substanz in einem inerten Lösungsmittel in die Kinetikapparatur injiziert. Der Lösung ist ein innerer Standard zugegeben worden. Die zeitliche Abnahme des Ausgangsmaterials wird durch GC-Analyse (F-20 von Perkin-Elmer mit Integrator M-2) über einen bestimmten Temperaturbereich verfolgt und tabellarisch erfaßt. Die Probennahme erfolgt hierbei über eine thermostatisierte Schleife (20-Sekunden-Dosierung).

Die Tabellenwerte sind in Flächeneinheiten (F.E.) nach Integratorausdruck aufgelistet und gegen den Standard normiert. Können die Thermolyseprodukte analytisch erfaßt werden, so sind diese ebenfalls tabelliert. Zur Oberprüfung der Massenbalance ist hierbei jeweils auch die Flächensumme aus Ausgangs- und Endprodukt angegeben. Die mittleren Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}$ berechnen sich nach dem integrierten Zeitgesetz für Reaktionen erster Ordnung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate[83].

Kinetik der Gasphasenthermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-dimethylentricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan (81)

Allgemeine Versuchsbeschreibung:	siehe oben
Einsatz:	0,2 ml Lösung Gehalt: 0,027 ml 81/ml Pentan Standard: 10 mg/ml Naphthalin
Temperaturbereich:	220^{o} bis 280^{o}C
Probennnahme:	20-Sekunden-Dosierung über Schleife (Zuleitung: 120^{o}C)
Analyse:	35 m-Glaskapillarsäule Marlophen 814 (3 ml/min., Strömungsteilung 1 : 30) bei 150^{o}C Retentionszeiten: 81 : t_R = 2,5 Naphthalin : t_R = 4,9 96 : t_R = 6,3 Weitere Produkte werden nicht erfaßt. Identifizierung von 96 erfolgt durch Vergleich der Retentionszeiten nach Injektion der Referenzsubstanz.

Tabelle 24

Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 81 bei den Temperaturen T

Standard: jeweils 100.000 F.E.

T = 278,70°C

t [s]	50	450	850
81 [F.E.]	94.155	15.868	2.358
96 [F.E.]	24.632	100.569	113.512
81 + 96 [F.E.]	118.787	116.437	115.870

$\bar{k} = 4{,}6089 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 269,72°C

t [s]	100	600	1.100	1.600
81 [F.E.]	92.305	27.231	7.940	2.242
96 [F.E.]	27.802	91.373	108.181	111.736
81 + 96 [F.E.]	120.107	118.604	116.121	113.978

$\bar{k} = 2{,}4771 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 259,80°C

t [s]	100	600	1.100	1.600	2.100	2.600
81 [F.E.]	108.162	59.958	33.278	17.716	9,588	5.007
96 [F.E.]	15.566	59.356	82.645	93.285	98.520	100.196
81 + 96 [F.E.]	123.728	119.314	115.923	111.001	108.108	105.203

$\bar{k} = 1{,}2282 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 249,98°C

t [s]	100	600	1.100	1.600	2.100
$\underline{\underline{81}}$ [F.E.]	107.596	79.467	58.619	44.261	33.094
$\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	8.439	34.840	54.483	68.623	78.653
$\underline{\underline{81}}$ + $\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	116.035	114.307	113.102	112.884	111.747

t [s]	2.600	3.100	3.600	4.100
$\underline{\underline{81}}$ [F.E.]	24.540	17.735	13.089	9.650
$\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	85.947	91.767	95.921	98.794
$\underline{\underline{81}}$ + $\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	110.487	109.502	109.010	108.444

$\bar{k} = 6,0124 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 238,56°C

t [s]	100	600	1.100	1.600	2.100	2.600
$\underline{\underline{81}}$ [F.E.]	113.359	100.293	87.654	78.184	67.999	60.198
$\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	5.310	16.928	28.237	36.317	45.774	52.800
$\underline{\underline{81}}$ + $\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	118.669	117.221	115.891	114.501	113.773	112.998

t [s]	3.100	3.600	4.100	4.600	5.100	5.600
$\underline{\underline{81}}$ [F.E.]	52.945	47.309	41.792	36.757	31.613	27.705
$\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	69.191	74.498	79.811	84.345	89.371	93.031
$\underline{\underline{81}}$ + $\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	122.136	121.807	121.603	121.102	120.984	120.736

t [s]	6.100	6.600
$\underline{\underline{81}}$ [F.E.]	24.402	21.110
$\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	95.834	98.774
$\underline{\underline{81}}$ + $\underline{\underline{96}}$ [F.E.]	120.236	119.884

$\bar{k} = 2,5664 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 230,29°C

t [s]	100	1.300	2.700	3.900	5.400	6.800
81 [F.E.]	111.896	94.941	78.793	67.185	55.174	45.912
96 [F.E.]	2.913	19.652	35.557	46.703	58.304	66.987
81 + 96 [F.E.]	114.809	114.593	114.350	113.888	113.478	112.899

t [s]	9.400
81 [F.E.]	32.460
96 [F.E.]	79.764
81 + 96 [F.E.]	112.224

$\bar{k} = 1,3272 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 220,02°C

t [s]	100	600	2.200	4.300	6.400	8.600
81 [F.E.]	390.689	378.638	343.267	300.671	263.569	234.793
96 [F.E.]	5.092	16.059	50.749	93.037	129.135	157.199
81 + 96 [F.E.]	395.781	394.697	394.016	393.708	392.704	391.992

t [s]	10.300	12.300	14.700	17.900	22.500	26.700
81 [F.E.]	215.014	193.777	169.066	140.807	109.097	85.045
96 [F.E.]	175.400	195.357	220.013	246.604	277.054	298.751
81 + 96 [F.E.]	390.414	389.134	389.079	387.411	386.151	383.796

t [s]	30.800	37.400
81 [F.E.]	67.727	46.220
96 [F.E.]	315.972	337.221
81 + 96 [F.E.]	383.699	383.441

$\bar{k} = 5,6744 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

$E_A = 169,19 \pm 0,33$ kJ/mol

$= 40,41 \pm 0,08$ kcal/mol

$A = (4,634 \pm 0,382) \times 10^{13}\ s^{-1}$

Kinetik der Gasphasenthermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyl-3-methylen-tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-4-on (82)

Allgemeine Versuchsbeschreibung:	siehe oben
Einsatz:	0,2 ml Lösung Gehalt: 50 mg 81/ ml Benzol Standard: 15 mg / ml Tetralin
Temperaturbereich:	220^{o} bis 280^{o}C
Probennahme:	20-Sekunden-Dosierung über Schleife (Zuleitung: 130^{o}C)
Analyse:	35 m-Glaskapillarsäule Marlophen 814 (3 ml/min., Strömungsteilung 1 : 30) bei 150^{o}C Retentionszeiten: Tetralin : t_R = 3,3 82 : t_R = 4,4 Gaschromatographisch werden keine weiteren Produkte erfaßt.

Tabelle 25

Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 82 bei den Temperaturen T

Standard: jeweils 100.000 F.E.

T = 279,30°C

t [s]	50	250	450
82 [F.E.]	71.769	5.607	451

$\bar{k}$ = 1,2747 x 10^{-2} s^{-1}

T = 269,32°C

t [s]	50	350	600
82 [F.E.]	96.538	13.180	2.505

$\bar{k}$ = 6,6393 x 10^{-3} s^{-1}

T = 259,35°C

t [s]	100	500	900	1.300
$\underline{\underline{\sigma}}_2$ [F.E.]	95.397	24.926	6.406	1.581

$\bar{k} = 3,4144 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 251,38°C

t [s]	100	600	1.000	1.400	1.800	2.200
$\underline{\underline{\sigma}}_2$ [F.E.]	109.821	42.564	19.562	8.736	4.006	1.859

$\bar{k} = 1,9505 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 240,76°C

t [s]	100	500	900	1.300	2.000	3.200	4.700
$\underline{\underline{\sigma}}_2$ [F.E.]	122.255	85.828	60.250	42.078	22.098	7.411	1.878

$\bar{k} = 9,0924 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 230,24°C

t [s]	100	500	900	1.300	2.800	4.700	6.800
$\underline{\underline{\sigma}}_2$ [F.E.]	126.388	107.805	92.227	78.460	42.907	19.659	8.332

t [s]	9.400
$\underline{\underline{\sigma}}_2$ [F.E.]	2.891

$\bar{k} = 4,0677 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 220,12°C

t [s]	100	700	3.300	5.900	8.300	12.400	14.700
$\underline{\underline{\sigma}}_2$ [F.E.]	130.883	117.521	73.381	45.540	29.416	13.684	8.945

t [s]	17.200	20.000
$\underline{\underline{\sigma}}_2$ [F.E.]	5.715	3.385

$\bar{k} = 1,8378 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

$$E_A = 162,36 \pm 0,21 \text{ kJ/mol}$$

$$= 38,78 \pm 0,05 \text{ kcal/mol}$$

$$A = (2,815 \pm 0,140) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Kinetik der Gasphasenthermolyse von 1,2,5,6-Tetramethyltricyclo-[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan-3,4-dion (83)

Allgemeine Versuchsbeschreibung:	siehe oben
Einsatz:	0,2 ml Lösung
	Gehalt: 33,3 mg 83 / ml Benzol
	Standard: 10 mg/ml 1,2-Dimethyl-naphthalin
Temperaturbereich:	230° bis 290°C
Probennahme:	20-Sekunden-Dosierung über Schleife (Zuleitung: 130°C)
Analyse:	35 m Glaskapillarsäule Marlophen 814 (3 ml/min., Strömungsteilung 1 : 30) bei 180°C
	Retentionszeiten:
	1,2-Dimethylnaphthalin : t_R = 5,6
	83 : t_R = 7,6
	Bei t_R = 3,3 erscheint ein Produkt unbekannter Struktur. Da dessen Flächensumme 10 % (bezogen auf die von 83) nicht überschreitet, und es außerdem keine reproduzierbaren Werte zur Berechnung liefert, wird es nicht weiter verfolgt.
	Weitere Produkte werden gaschromatographisch nicht erfaßt.

Tabelle 26

Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 83 bei den Temperaturen T

Standard: jeweils 100.000 F.E.

T = 289,27°C

t [s]	50	350
83 [F.E.]	77.911	16.157

$\bar{k} = 5{,}2441 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 279,49°C

t [s]	100	700	1.300
83 [F.E.]	78.501	14.749	2.793

$\bar{k} = 2{,}7800 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 269,52°C

t [s]	100	700	1.300	1.900	2.500
83 [F.E.]	92.781	36.770	14.592	5.788	2.376

$\bar{k} = 1{,}5298 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 260,30°C

t [s]	100	1.400	2.100	3.800	5.500
83 [F.E.]	94.568	35.901	20.725	5.964	1.727

$\bar{k} = 7{,}4143 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 251,03°C

t [s]	100	1.100	1.800	3.400	4.800	7.100	9.800
83 [F.E.]	101.387	71.168	53.865	28.658	16.586	6.806	2.313

$\bar{k} = 3{,}9090 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 240,41°C

t [s]	100	700	2.700	5.500	7.600	10.400
$\underline{\underline{83}}$ [F.E.]	104.960	93.959	66.282	41.151	27.996	17.074

t [s]	14.400	18.200	22.400
$\underline{\underline{83}}$ [F.E.]	8.732	4.666	2.062

$\bar{k} = 1{,}7449 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 229,24°C

t [s]	100	700	2.300	5.100	9.000	12.600
$\underline{\underline{83}}$ [F.E.]	100.573	98.079	88.733	72.321	53.915	40.960

t [s]	17.000	22.100	29.800
$\underline{\underline{83}}$ [F.E.]	29.207	20.156	11.633

$\bar{k} = 7{,}3652 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

$E_A = 167{,}60 \pm 1{,}34$ kJ/mol

$= 40{,}03 \pm 0{,}32$ kcal/mol

$A = (1{,}917 \pm 0{,}679) \times 10^{13}\ s^{-1}$

Kinetik der Gasphasenthermolyse von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyltricyclo-[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan ($\underline{\underline{101}}$)

Allgemeine Versuchsbeschreibung: siehe oben

Desaktivierung: 4 ml Silyl 8, 12 Stunden 150°C, dann 30 Minuten 4 ml Hexamethyldisilazan bei Meßtemperatur

Einsatz: 0,2 ml Lösung
Gehalt: 10 mg $\underline{\underline{101}}$ / ml Benzol
Standard: 8 mg/ml Indan
Zusatz von 20 % Tri-n-butylamin zur Lösung

Temperaturbereich: 320° bis 375°C

Probenahme: 20-Sekunden-Dosierung über Schleife (Leitung: 120°C)

Analyse: 20 m-Glaskapillarsäule Squalan (3ml/min., Strömungsteilung 1 : 30) bei 40°C

Retentionszeiten:

$\underline{\underline{101}}$: t_R = 2,1

Indan : t_R = 4,1

$\underline{\underline{102}}$: t_R = 6,8

Gaschromatographisch werden weitere Produkte nicht erfaßt.

Tabelle 27

Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von $\underline{\underline{101}}$ bei den Temperaturen T

Standard: jeweils 30.000 F.E.

T = 374,67°C

t [s]	500	1.100	1.550
$\underline{\underline{101}}$ [F.E.]	14.852	5.546	2.633
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	14.678	22.027	24.729
$\underline{\underline{101}}$ + $\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	29.530	27.573	27.362

$\bar{k} = 1{,}6473 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 364,90°C

t [s]	50	1.400	2.500	3.100
$\underline{\underline{101}}$ [F.E.]	31.719	9.575	3.645	1.993
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	972	19.279	24.019	23.678
$\underline{\underline{101}}$ + $\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	32.691	28.854	27.664	25.671

$\bar{k} = 9{,}0102 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 349,44°C

t [s]	50	1.500	2.200	3.000	4.200
$\underline{\underline{101}}$ [F.E.]	32.418	19.667	15.583	11.948	7.772
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	329	10.497	14.096	17.560	20.441
$\underline{\underline{101}} + \underline{\underline{102}}$ [F.E.]	32.747	30.164	29.679	29.508	28.213

t [s]	5.100	6.200	7.000
$\underline{\underline{101}}$ [F.E.]	5.764	4.050	3.027
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	22.404	24.053	24.417
$\underline{\underline{101}} + \underline{\underline{102}}$ [F.E.]	28.168	28.103	27.444

$\bar{k} = 3,4024 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 333,59°C

t [s]	100	1.000	3.000	6.500	10.400
$\underline{\underline{101}}$ [F.E.]	27.229	24.458	18.947	12.460	7.741
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	171	2.301	6.499	11.992	15.931
$\underline{\underline{101}} + \underline{\underline{102}}$ [F.E.]	27.400	26.759	25.446	24.452	23.672

t [s]	13.100	15.800
$\underline{\underline{101}}$ [F.E.]	5.574	3.948
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	17.711	19.241
$\underline{\underline{101}} + \underline{\underline{102}}$ [F.E.]	23.285	23.189

$\bar{k} = 1,2253 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 319,51°C

t [s]	3.600	7.200	14.500	18.200	22.000	25.500
$\underline{\underline{101}}$ [F.E.]	27.669	23.185	16.070	13.531	11.078	9.331
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	3.699	7.315	12.758	14.884	16.980	18.377
$\underline{\underline{101}} + \underline{\underline{102}}$ [F.E.]	31.368	30.500	28.828	28.415	28.058	27.708

$\bar{k} = 4,9632 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

$$E_A = 203{,}1 \pm 2{,}1 \text{ kJ/mol}$$

$$= 48{,}5 \pm 0{,}5 \text{ kcal/mol}$$

$$A = (3{,}7 \pm 1{,}9) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Kinetik der Gasphasenthermolyse von 1,2,4,5,6-Pentamethyl-3-methylen-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (100)

Allgemeine Versuchsbeschreibung:	siehe oben
Desaktivierung:	4 ml Silyl 8, 12 Stunden 150°C, dann 30 Minuten 4 ml Hexamethyldisilazan bei Meßtemperatur
Einsatz:	0,2 ml Lösung Gehalt: 10 mg 100 / ml Benzol Standard: 10 mg/ml cis-Decalin
Temperaturbereich:	235° bis 315°C
Probennahme:	20-Sekunden-Dosierung über Schleife (Zuleitung: 120°C)
Analyse:	20 m-Glaskapillarsäule Squalan (3 ml/min., Strömungsteilung: 1 : 30) bei 70°C Retentionszeiten: 100 : t_R = 2,1 cis-Decalin : t_R = 4,5 Unter den vorgegebenen Trennbedingungen werden weitere Produkte nicht nachgewiesen. Vor jeder neuen Meßreihe wird die Trennsäule 12 Stunden bei 200°C ausgeheizt.

Zur Identifizierung des Umlagerungsproduktes wird 100 in drei unabhängigen Versuchen bei 235,27°C, 275,26°C und 314,39°C einer erneuten Gasphasenthermolyse unterworfen. Bei einer Säulentemperatur von 210°C unter sonst unveränderten Analysebedingungen wird durch Vergleich der Retentionszeiten nach Injektion einer Benzol-Lösung von 122 nachgewiesen, daß dieses einziges Thermolyseprodukt ist.

Retentionszeiten: 100 : t_R = 1,0

cis-Decalin : t_R = 1,8

122 : t_R = 42

Tabelle 28

Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 100 bei den Temperaturen T

T = 314,39°C

Standard: 20.000 F.E.

t [s]	50	350
100 [F.E.]	17.919	2.517

$\bar{k} = 6,5427 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 304,47°C

Standard: 15.000 F.E.

t [s]	50	400	740
100 [F.E.]	15.990	3.908	1.050

$\bar{k} = 3,9470 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 294,80°C

Standard: 15.000 F.E.

t [s]	50	700	1.350
100 [F.E.]	17.052	4.074	1.082

$\bar{k} = 2,1211 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 285,53°C

Standard: 20.000 F.E.

t [s]	100	900	1.700	[illegible].500
$\underline{\underline{100}}$ [F.E.]	22.867	8.848	3.546	1.444

$\bar{k} = 1,1502 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 275,26°C

Standard: 20.000 F.E.

t [s]	100	900	1.700	2.500	3.300	4.100	7.000
$\underline{\underline{100}}$ [F.E.]	24.294	15.059	9.181	5.712	3.596	2.307	400

$\bar{k} = 5,9313 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 266,08°C

Standard: 15.000 F.E.

t [s]	100	900	1.700	2.500	3.300	4.900	5.700
$\underline{\underline{100}}$ [F.E.]	25.101	19.466	15.240	11.484	8.954	5.281	4.137

$\bar{k} = 3,2394 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 256,36°C

Standard: 15.000 F.E.

t [s]	100	1.900	2.700	3.500	4.300	5.100	5.900
$\underline{\underline{100}}$ [F.E.]	25.219	19.286	16.866	14.519	12.728	11.141	9.712

t [s]	6.700	7.800	9.600	10.400	11.200	12.000
$\underline{\underline{100}}$ [F.E.]	8.497	7.100	5.326	4.658	4.045	3.437

$\bar{k} = 1,6642 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 246,39°C

Standard: 25.000 F.E.

t [s]	100	2.600	3.400	6.100	8.600	11.100	13.200
$\underline{\underline{100}}$ [F.E.]	22.673	18.687	17.538	14.109	11.409	9.343	7.673

t [s]	18.100	22.100
$\underline{\underline{\underline{100}}}$ [F.E.]	5.163	3.761

$\bar{k} = 8{,}2411 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

T = 235,27°C

Standard: 15.000 F.E.

t [s]	100	1.100	3.000	6.500	10.700	17.700
$\underline{\underline{\underline{100}}}$ [F.E.]	17.717	17.164	16.163	14.491	12.783	10.295

t [s]	24.800	33.700
$\underline{\underline{\underline{100}}}$ [F.E.]	8.019	6.106

$\bar{k} = 3{,}1766 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

$E_A = 166{,}8 \pm 1{,}3$ kJ/mol

$= 39{,}8 \pm 0{,}3$ kcal/mol

$A = (4{,}5 \pm 1{,}4) \times 10^{12}\ s^{-1}$

trans-1,2,3,4,5,6-Hexamethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan ($\underline{\underline{\underline{101}}}$)

Ausgangsprodukt ist das von H. Hogeveen[7)70)94)] beschriebene 1,2,4,5,6-Pentamethyl-3-methylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan ($\underline{\underline{\underline{100}}}$), welches sich jedoch nach Literaturangaben nicht reproduzieren läßt.

Erst Reaktion von $\underline{\underline{81}}$ mit Lithium in flüssigem Ammoniak nach W.F.J. Huurdemann[95)] liefert $\underline{\underline{\underline{100}}}$ in 66 % Ausbeute und ca. 88 %iger Reinheit (GC-Analyse auf Squalan K 35 G, Säule: 100°C, t_R = 4,3). Präparative Reinigung über den Gaschromatographen (DC 200 G, 15 %, 3m, belegt mit 1,5 % KOH, Säulentemperatur: 45° - 48°C, t_R = 7) ergibt eine Substanz mit mindestens 96 %iger Reinheit.

Spektren von $\underline{\underline{\underline{100}}}$: siehe Literatur[94)]

Zur Mikro-Hydrierung von 100 werden 25 mg Rhodium auf Aktivkohle (Gehalt: 5 %) in 2 ml Cyclohexan p.A. für 5 Minuten vorhydriert. Durch ein Septum wird unter starkem Rühren 25 mg (0,16 mmol) 100 (ca. 96 %ig) injiziert. Alle 3 Minuten werden 0,002 ml Lösung entnommen und gaschromatographisch untersucht (Squalan K 35 G, Säulentemperatur: 100°C)

Retentionszeiten: 100 : t_R = 4,2 101 : t_R = 3,7
und drei weitere Hauptprodukte (größer 10 %) bei t_R = 5,6, 6,0 und 6,6 sowie mindestens sechs weitere Produkte

Gaschromatographisch bestimmter Gesamtgehalt an 101

nach Minuten Hydrierungszeit	3	8	11	33	126
101 [%]	28,2	35	29,8	27,5	10,4

Inverse Zugabe des Katalysators erhöht die Ausbeute an Nebenprodukten auf Kosten von 101. Basenzusatz (Chinolin) senkt die Hydriergeschwindigkeit. Andere Katalysatoren (Palladium, Raney-Nickel, Platindioxid, Triphenylphosphinrhodiumchlorid) bilden kein 101.

Zur präparativen Hydrierung wird im 100 ml-Zweihalskolben 1,6 g Rhodium auf Aktivkohle (Gehalt: 5 %) in 100 ml Cyclohexan p.A. vorgelegt. Unter starkem Rühren wird 15 Minuten vorhydriert. Durch ein Septum injiziert man 1,3 g (8 mmol) 100. Die Reaktion wird nach etwa 40 Minuten unterbrochen: das Ausgangsprodukt ist dann zu ca. 96 % umgesetzt (GC-Analyse).

Man filtriert, wäscht den Katalysator mit Cyclohexan nach, entfernt das Lösungsmittel bei 350 mm und reinigt den Rückstand über den Gaschromatographen (DC 200 G, 15 %, 3 m, belegt mit 1,5 % KOH, Säulentemperatur: 45° - 50°C, Detektortemperatur: 30°C, t_R = 3,7). Die extrem flüchtige Verbindung 101 wird bei -196°C aufgefangen. Wiederholte Reinigung ergibt einen Gehalt an 101 größer 95 %. Die Substanz ist äußerst empfindlich gegen Säurekatalyse.

Ausbeute: 235 mg (1,5 mmol) ≙ 18 % d. Th.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$, vgl. Abb. 12): 0,80 (d, 6H, $^3J_{H,H}$ = 6,5 Hz) 0,91 (s, 6H) 1,06 (dq, 2H, $^3J_{H,H}$ = 6,5 und 1,4 Hz) 1,23 (s, 6H)

^{13}C-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, vgl. Abb. 13): 48,3 (d) 45,7 (s) 21,1 (s) 17,1 (q) 8,4 (q) 3,6 (q)

IR (Film): 2960 - 2850, 1450, 1390, 1380, 1365, 1345, 1060, 1035, 1000

MS: 164 ($M^{\oplus}$, 15 %), 149 (100 %), 134 (42 %), 119 (22 %), 107/105 (11 %), 93/91 (13 %), 79/77 (8 %), 55/53 (7 %)

Kurzzeitthermolyse von 1,2,3,4,5,6-Hexamethyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan (101)

Apparatur und Durchführung: siehe oben

0,2 g (1,2 mmol) von 101 in 0,4 ml Tri-n-butylamin wird bei 480°C thermolysiert. Das Pyrolysat wird gaschromatographisch aufgetrennt (DC 200 G, 15 %, 3 m, belegt mit 1,5 % KOH, Säulentemperatur: 45° - 50°C). Bei t_R = 19 erscheint selektiv 102 als neues Produkt, wie durch Vergleich mit authentischem Material sichergestellt werden kann.

Ausbeute: 176 mg (1,1 mmol) ≙ 88 % d. Th.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,83 (d, 6H, $^3J_{H,H}$ = 7,1 Hz)
1,63 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 7,1 Hz) 1,70 (s, 6H) 1,71 (s, 6H)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 128,6 (s) 124,3 (s) 41,8 (d) 19,1 (q)
17,2 (q) 14,6 (q)

IR (Film): 3000 - 2860, 2720, 1660, 1450, 1360, 1350, 1060, 975

MS: 164 ($M^{\oplus}$, 42 %), 149 (100 %), 134 (45 %), 119 (27 %),
107/105 (15 %), 91 (19 %), 79/77 (11 %)

Kurzzeitthermolyse von 1,2,3,4,5endo,6endo-Hexamethylbicyclo[2.2.0]-hex-2-en (104)

104 wird nach W. Schäfer durch Hydrierung von Hexamethyldewarbenzol (80) mit Palladium-Katalysator in 82 % Ausbeute hergestellt und thermolysiert[41a].

Apparatur und Durchführung: siehe oben

0,25 g (1,5 mmol) 104 wird ohne Lösungsmittel in das auf 420°C geheizte Glasrohr eingespritzt. Es entsteht selektiv 103. Reinheitstest am Gaschromatographen (Squalan K 35 G, Säulentemperatur: 100°C, t_R = 10,3) ergibt einen Gehalt von größer 90 %.

Ausbeute: 0,2 g (1,2 mmol) ≙ 80 % d. Th.

Die Substanz ist sauerstoffempfindlich.

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 0,8 (d, 6H, $^3J_{H,H}$ = 6,4 Hz)
1,7 (s, 12H) 2,1 (dq, 2H)

MS: 164 ($M^{\oplus}$, 24 %), 149 (100 %), 134 (31 %), 119 (19 %),
107/105 (13 %), 91 (19 %), 79/77 (11 %)

5exo,6endo-Bis(hydroxymethyl)-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (105)

15 g (67 mmol) 64 in 300 ml abs. Ether werden so zu 13,5 (355 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 150 ml abs. Ether getropft, daß das Lösungsmittel gerade siedet. Man erhitzt noch 24 Stunden unter Rückfluß und tropft nach Zugabe von 1 l Ether vorsichtig ca. 45 ml Wasser hinzu. Es wird vom Niederschlag abgesaugt und dieser dreimal mit heißem Ether extrahiert. Nach Trocknen der Ether-Lösung über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels bleibt das Diol 105 als weißer Feststoff zurück. Zur Gewinnung weiteren, jedoch nicht so reinen Produktes wird das Aluminiumhydroxid in konz. Salzsäure aufgelöst und mit Methylenchlorid extrahiert.

Ausbeute: 12,5 g (64 mmol) ≙ 95 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 0,9 (s, 3H) 1,1 (s, 3H) 1,5 (s, 6H)
1,9 (m, 2H) 2,7 (s, 2H) 3,6 (m, 4H)

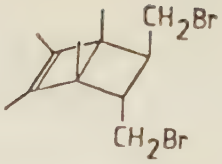
MS: 196 ($M^{\oplus}$, 0,1 %), 178 (0,5 %), 165 (0,4 %), 147 (11 %),
135 (100 %), 119 (37 %), 105 (12 %), 91 (14 %)

5exo,6endo-Bis(brommethyl)-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en

3,3 g (17 mmol) abs. 105 in 2,7 g abs. Pyridin und 25 ml abs. Ether werden unter Rühren und Eiskühlung in 5 Minuten mit 3,3 g (12 mmol) Phosphortribromid in 20 ml abs. Ether versetzt. Man erhitzt noch 2 Stunden unter Rückfluß. Nach Eingießen in 100 ml Wasser wird erschöpfend mit Ether extrahiert. Die organische Phase wäscht man mit gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Das Dibromid fällt als zähes, gelbes Öl an.

Ausbeute: 2,8 g (9 mmol) ≙ 52 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,0 (s, 3H)
1,1 (s, 3H) 1,6 (s, 6H)
2,1 (m, 2H) 4,0 (m, 4H)



MS: $M^{\oplus}$ (—), 243/241 (0,4 %), 229/227 (1 %), 160 (9 %), 147 (14 %), 135/133 (8 %), 119/117 (38 %), 97 (100 %)

Das Dibromid läßt sich weder mit Lithiumaluminiumhydrid[97] noch Lithiumtriethylborhydrid[99] zu 107 reduktiv abbauen.

Dimesylat 106 von 5exo,6endo-Bis(hydroxymethyl)-1,2,3,4-tetramethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en

9,5 g (48 mmol) 105 in 70 ml abs. Chloroform wird innerhalb von 20 Minuten bei 0°C zu 12 g (105 mmol) Methansulfonsäurechlorid in 40 ml abs. Pyridin getropft. Es wird eine Stunde bei 0°C und über Nacht bei 15°C nachgerührt. Man gießt in 500 ml Wasser ein, trennt ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Chloroform. Die organischen Phasen werden mit verd. Salzsäure pyridinfrei und danach mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels fällt 106 in weißen Kristallen an. Da die Substanz auch nach Umkristallisation aus Chloroform und Aufbewahrung unter 0°C nach 1 - 3 Tagen starke Zersetzungserscheinungen aufweist, sollte sie sofort weiterverarbeitet werden.
Ausbeute: 12,6 g (35 mmol) ≙ 73 % d. Th.

^{1}H-NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 1,0 (s, 3H) 1,1 (s, 3H) 1,6 (s, 6H)
2,1 (2t, 2H, $^3J_{H,H}$ ca. 7 Hz) 3,0 (s, 6H)
4,1 (d, 2H, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz)
4,3 (d, 2H, $^3J_{H,H}$ = 7 Hz)

MS: $M^{\oplus}$ (——), 256 (0,1 %), 241 (0,1 %), 160 (23 %), 147 (100 %), 133 (8 %), 119 (17 %), 105 (8 %), 91 (12 %), 74 (20 %)

Reduktionsversuche von 106 mit Lithiumaluminiumhydrid[97] und Zink/Natriumjodid[98] führen nicht zu 107 sondern zu polymeren Stoffen.

1,2,3,4,5exo,6endo-Hexamethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (107)[99]

7 g (19 mmol) 106 in 20 ml abs. Tetrahydrofuran wird innerhalb von 2 Minuten mit 82 ml einer Lithiumtriethylborhydrid-Lösung (1-m in Tetrahydrofuran) versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzt man zwei Stunden auf 60°C. Unter Eiskühlung tropft man vorsichtig Wasser hinzu, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt. Man fügt 27 ml 12 %ige Natronlauge und unter Vorsicht innerhalb von 30 Minuten 27 ml 33 %iges Wasserstoffperoxid hinzu. Nach zwölfstündigem Rühren wird in 400 ml Wasser eingegossen und dreimal mit Petrolether (Siedebereich: bis 40°C) extrahiert. Nach Waschen der organischen Phasen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum bei 10°C entfernt. Nach Destillation in der Zincke-Apparatur (Kp_{18} = 56°C) erhält man 107 als farblose Flüssigkeit in einer Reinheit von 96,4 % (Squalan K 35 G, Säulentemperatur: 100°C, t_R = 3,8).

Ausbeute: 1,75 g (10 mmol) ≙ 55 % d. Th.

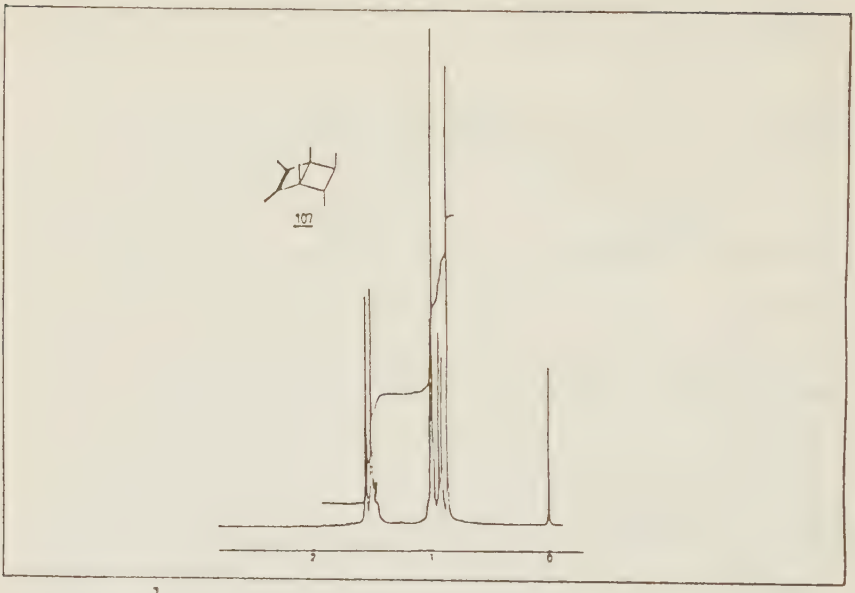
Brechungsindex: n = 1,4398

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)[87]: siehe Abb. 23

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): siehe Abb. 24

Abbildung 23

^{1}H-NMR-Spektrum von 107 (250 MHz, $CDCl_3$)



Gespreiztes ^{1}H-NMR-Spektrum von 107

Abbildung 24

^{13}C-NMR-Spektrum von 107 (250 MHz, $CDCl_3$)

IR (Film): 2960 - 2860, 2720, 1680, 1450, 1370, 1085, 1070, 1040, 995, 970, 810, 740

MS: 164 ($M^{\oplus}$, 12 %), 149 (100 %), 134 (50 %), 119 (29 %), 107/105 (15 %), 93/91 (18 %), 79/77 (11 %)

Kurzzeitthermolyse von 1,2,3,4,5exo,6endo-Hexamethylbicyclo[2.2.0]hex-2-en (107)

Apparatur und Durchführung: siehe oben

0,4 g (2,4 mmol) 107 in 0,4 ml Benzol wird bei 430°C thermolysiert. Das Pyrolysat wird gaschromatographisch aufgetrennt (DC 200 G, 15 %, 3m, belegt mit 1,5 % KOH, Säulentemperatur: 45° - 50°C). Bei t_R = 19 erscheint 102.

Ausbeute: 240 mg (1,5 mmol) ≙ 60 % d. Th.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 0,83 (d, 6H, $^3J_{H,H}$ = 7,1 Hz)
1,63 (q, 2H, $^3J_{H,H}$ = 7,1 Hz) 1,70 (s, 6H) 1,71 (s, 6H)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 128,6 (s) 124,3 (s) 41,8 (d) 19,1 (q)
17,2 (q) 14,6 (q)

IR (Film): 3000 - 2860, 2720, 1660, 1450, 1360, 1350, 1060, 975

MS: 164 ($M^{\oplus}$, 42 %), 149 (100 %), 134 (45 %), 119 (27 %), 107/105 (15 %), 91 (19 %), 79/77 (11 %)

Gasphasenthermolyse der beiden isomeren 1,2,3,4,5,6-Hexamethylcyclohexa-1,3-diene 102 und 103

Allgemeine Versuchsbeschreibung: siehe oben

In der mittels Silyl 8 (4 ml, 12 Stunden 150°C) desaktivierten Kinetikapparatur werden in zwei unabhängigen Versuchen jeweils 0,2 ml des cis- oder trans-Isomeren in Benzol (Gehalt: 10 %) unter Zusatz von 10 % Indan als Standard bei 351,65°C thermolysiert. Nach Probennahme über eine Schleife (20-Sekunden-Dosierung, Zuleitung: 120°C) wird bei einer Säulentemperatur von 45°C über eine 20 m-Glaskapillarsäule Squalan (3 ml/min., Strömungsteilung 1 : 30) analysiert.

Retentionszeiten: cis-Isomeres 103 : t_R = 16,8
trans-Isomeres 102 : t_R = 6,3
Indan : t_R = 3,8

a) Zeitlicher Verlauf der Abnahme von 103 (cis-Isomeres)

Standard: 45.000 F.E.

t [s]	50	5.600	16.200
103 [F.E.]	44.220	25.832	3.735

Das trans-Isomere wird gaschromatographisch hierbei nicht nachgewiesen.

b) Zeitlicher Verlauf der Abnahme von 102 (trans-Isomeres)

Standard: 60.000 F.E.

t [s]	50	9.900
102 [F.E.]	65.058	49.290

Das cis-Isomere wird gaschromatographisch hierbei nicht nachgewiesen.

Tricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hex-2-en (108)[96]

Die Synthese erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift[86]. Alle Operationen werden unter Argon und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Im 2l-Dreihalskolben mit aufgesetztem KPG-Rührer wird 350 ml einer ca. 1,5-m-Methyllithium-Lösung (525 mmol) in Ether vorgelegt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Man gibt 850 ml abs. Tetrahydrofuran zum auskristallisierten Methyllithium sowie 0,5 g wasserfreies Lithiumchlorid. Bei einer Innentemperatur von ca. -35°C wird unter Rühren innerhalb von 30 Minuten 32 g (485 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien hinzugetropft und danach während 60 Minuten 60 ml (948 mmol) abs. Methylenchlorid. Nach Erscheinen der hellgelben Färbung des Cyclopentadienyl-Anions tropft man innerhalb 90 Minuten bei maximal -35°C 600 ml einer 1,5-m-Methyllithium-Lösung (900 mmol) in Ether hinzu.

Es tritt Farbumschlag nach weinrot ein. Es wird drei Stunden bei -35°C nachgerührt und danach über Nacht auf ca. -10°C erwärmt. Über einen Liebigkühler wird die Benzvalen-Lösung im Hochvakuum bei ca. 20°C überdestilliert. Hierbei kühlt man die Vorlage auf -78°C. Es werden ca. 1,3 l Tetrahydrofuran mit ca. 23 g (295 mmol) Benzvalen erhalten. Die Lösung enthält außer Ether noch geringe Mengen Methylenchlorid.

Ungefähre Gehaltsbestimmung erfolgt durch Titration eines aliquoten Teiles mit einer eingestellten Brom-[105] oder 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-dion-3,5-Lösung[138].

Ausbeute: ca. 60 % bezogen auf Cyclopentadien

anti,syn-5,6-Dibrombicyclo[2.1.1]hex-2-en (109)

Zur Herstellung wird die Arbeitsvorschrift nach R.J. Roth, Th. J. Katz[105] abgeändert.

500 ml (113 mmol) Benzvalen-Lösung (Gehalt: ca. 1,8 g 108 / 100 ml Lsg.) wird mit ca. 1g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Unter starkem Rühren tropft man bei -40°C bis -60°C innerhalb von 40 Minuten Brom zu. Sobald die Lösung durch überschüssiges Brom hellgelb gefärbt ist, unterbricht man dessen Zugabe und läßt den Überschuß Brom mit ca. 1 bis 5 ml Benzvalen-Lösung abreagieren. Im Vakuum wird das Lösungsmittel bei 0°C entfernt und das Dibromid in einer Kurzweg-Destillationsapparatur in kleinen Portionen destilliert. $Kp_{0,001}$ = 36° - 40°C. Überschreitet man hierbei nicht eine Badtemperatur von ca. 40° - 45°C, so bleibt der Gehalt an Ringverschiebungsprodukt[105] exo,anti-4,6-Dibrombicyclo[3.1.0]-hex-2-en unter 10 % (^{1}H-NMR). Geringe Mengen dieser Substanz stören Folgereaktionen nicht.

Ausbeute: 24,2 g (102 mmol) ≙ 90 % d. Th.

Wegen seiner Instabilität wird das Dibromid sofort weiter verarbeitet.
Spektren: siehe Literatur[106]

anti,syn-5,6-Dibrombicyclo[2.1.1]hexan (124)

Zur Herstellung wird die Arbeitsvorschrift nach R.J. Roth[106] abgewandelt. 24 g (101 mmol) 109 in 500 ml Tetrahydrofuran wird mit 1 g Platin auf Aktivkohle (Gehalt: 10 %) und 0,5 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und unter schnellem Rühren zwischen 0° und 10°C hydriert (1 bar Wasserstoff-Oberdruck, Gasbürette). Nach ca. 1 Stunde ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Nach Filtration wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. $Kp_{0,1}$ = 50° - 55°C. Man erhält das gewünschte Produkt als fast farbloses Öl.
Ausbeute: 21,8 g (91 mmol) ≙ 90 % d. Th.
Spektren: siehe Literatur[106]

Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (123)

Alle Operationen werden unter Schutzgas ausgeführt.
Man löst 2 g (15,6 mmol) Naphthalin in 25 ml abs. Hexamethylphosphorsäuretriamid und fügt 0,35 g (15,2 mmol) Natrium-Draht hinzu. Es wird zwei Stunden bei 20°C gerührt. Man beobachtet die tiefgrüne Färbung des Naphthalin-Radikalanions[107].
Bei angelegtem Vakuum tropft man nun 0,5 g (2,1 mmol) von 124 bei 0°C so schnell hinzu, daß die grüne Farbe der Lösung bestehen bleibt. Flüchtige Produkte gelangen über eine kurze Destillationsbrücke in eine auf -196°C gekühlte Vorlage. 123 fällt in ca. 90 %iger Reinheit an (GC-Analyse). Abtrennung über den Gaschromatographen (5,5 m Carbowax, 20 %, belegt mit 2 % KOH, Säulentemperatur: 60°C, t_R = 15, gekühlte Vorlage) liefert 123 in 99,5 %iger Reinheit.

Ausbeute: 160 mg (2 mmol) ≙ 96 % d. Th.

Spektren: siehe Literatur[8)]

endo,endo-2,3-Dideutero-5anti,6syn-dibrombicyclo[2.1.1]hexan (110)

Alle Operationen erfolgen unter Feuchtigkeitsausschluß.

In Zweihalskolben wird 1 g Platin auf Aktivkohle (Gehalt: 10 %) vorgelegt und eine Stunde bei 140°C und 0,02 mm getrocknet. Nach Belüften mit Argon fügt man 10 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff zum Katalysator. Es wird ein Tropftrichter, gefüllt mit 2,5 g (10,5 mmol) destilliertem 109 in 10 ml abs. Tetrachlorkohlenstoff, aufgesetzt und der Katalysator 10 Minuten vordeuteriert (99,8 Mol-% D_2, Fluka). Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren tropft man die Lösung des Dibromids 109 innerhalb von 40 Minuten unter 1 bar Deuterium-Überdruck zu. Nach Entfernen der Eiskühlung wird noch zwei Stunden unter Deuterium gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum bei 0,1 mm. Der Rückstand wird über eine kurze Brücke in eine auf -196°C gekühlte Vorlage überdestilliert; man steigert die Badtemperatur hierbei langsam von 40°C auf 80°C (0,005 mm). Das Rohprodukt wird im Hochvakuum redestilliert. Nach GC-Analyse (Squalan K 35 G, Säulentemperatur 100°C, t_R = 10,5) liefert 110 in 99,5 %iger Reinheit.

Ausbeute: 1,91 g (7,9 mmol) ≙ 75 % d. Th.

^{1}H-NMR (80 MHz, C_6D_6, vgl. Abb. 14): 1,62 (s, 2H)
2,39 (dt, 2H, $^3J_{H,H}$ = 2,6 Hz) 3,29 (s, 1H) 4,83 (t, 1H, $^3J_{H,H}$ = 2,6 Hz)

^{13}C-NMR (80 MHz, $CDCl_3$, vgl. Abb. 25): 52,7 (dd, $^1J_{^{13}C,H}$ = 160 Hz)
52,5 (d, $^1J_{^{13}C,H}$ = 172 Hz) 51,1 (dt, $^1J_{^{13}C,H}$ = 174 Hz)
22,8; 22,4; 22,0 (dt, $^1J_{^{13}C,H}$ = 139 Hz)

IR (Film): siehe Abb. 26

Abbildung 25

^{13}C-NMR-Spektrum von 110 (80 MHz, $CDCl_3$)

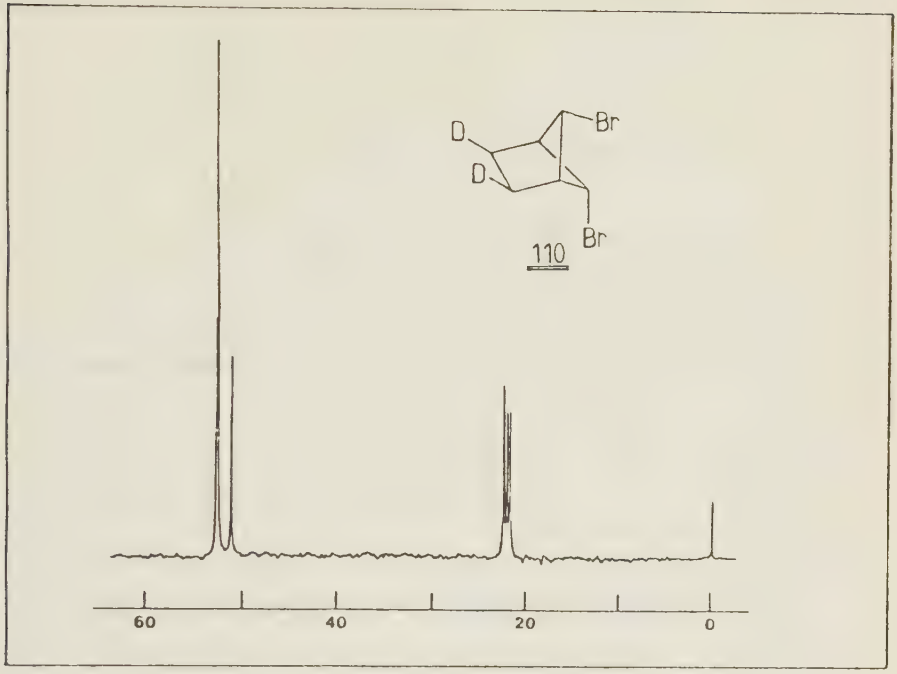
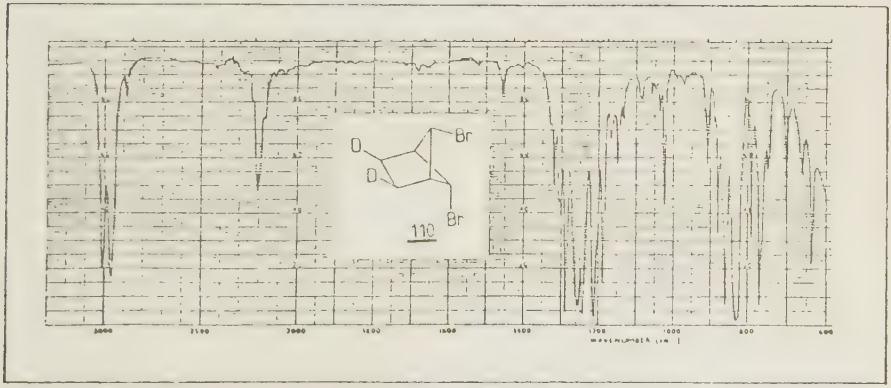


Abbildung 26

IR-Spektrum von 110 (Film)



MS: Bestimmung des Isotopengehaltes über den Massenpeak $M^{\oplus}$-Br (70eV) aus zehn Messungen

D_2 = 88,1 %
D_1 = 10,3 %
D_0 = 1,6 %

cis-3,4-Dideuterotricyclo[3.1.0.$0^{2,6}$]hexan (111)

Alle Tätigkeiten erfolgen unter Sauerstoffausschluß.
36 g (281 mmol) Naphthalin in 150 ml abs. Hexamethylphosphorsäuretriamid wird mit ca. 6 g (261 mmol) Natriumdraht versetzt und zwei Stunden bei 20°C gerührt. Unter gutem Rühren injiziert man durch ein vakuumdichtes Septum 5,3 g (22 mmol) 110 in 0,25-ml-Portionen. Durch ein angelegtes Hochvakuum werden flüchtige Produkte über eine Destillationsbrücke direkt in eine auf -196°C gekühlte Vorlage übergetrieben. Nach Ende der Zugabe von 110 erhitzt man die Reaktionslösung bei angelegtem Hochvakuum für ca. 15 Minuten auf 50°C. Das Destillat wird über präparative Gaschromatographie gereinigt (5,5 m Carbowax, 20 %, belegt mit 2 % KOH, Säulentemperatur: 60°C, Detektortemperatur: 35°C, t_R = 15, gekühlte Vorlage). Man erhält 111 als eine gegen Säurekatalyse äußerst empfindliche, sehr flüchtige Flüssigkeit.
Ausbeute: 0,6 g (7,3 mmol) ≙ 33 % d. Th.

^{1}H-NMR (250 MHz, C_6D_6, vgl. Abb. 15) : 1,26 (s, 2H) 1,56 (s, 2H)
1,92 (t, 2H, $^3J_{H,H}$ = 1,8 Hz)

Gesamt-Deuteriumgehalt aus zehn Flächenmessungen: größer 98 %

^{13}C-NMR (250 MHz, C_6D_6, vgl. Abb. 16):

34,0 (dt, $^1J_{^{13}C,H}$ = 170 Hz, $^2J_{^{13}C,H}$ = 12 bzw. 4 Hz)

26,1; 25,7; 25,4 (m, $^1J_{^{13}C,H}$ = 134 Hz, $^2J_{^{13}C,H}$ = 38 bzw. 4 Hz)

2,4 (d, $^1J_{^{13}C,H}$ = 212 Hz, $^2J_{^{13}C,H}$ = 10 Hz)

IR (Film): siehe Abb. 17

MS: 82 ($M^{\oplus}$, 29 %), 81 (100 %), 80 (63 %), 66 (7 %), 52/51 (26 %), 40/39 (22 %)

Bestimmung des Isotopengehaltes über $M^{\oplus}$ (10,5 eV) aus zehn Messungen:

D_2 = 82,3 %

D_1 = 14,2 %

D_0 = 3,5 %

Kurzzeitthermolyse von exo,exo-5,6-Dideuterobicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on (118)

Ausgehend von 7-Acetoxybicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien[+)] wird nach einer Literaturvorschrift mit Lithiumaluminiumdeuterid das exo,exo-5,6-Dideuterobicyclo[2.2.1]hept-2-en-7(syn)-ol in 62 % Ausbeute hergestellt[89]. Oxidation mit p-Benzochinon/Aluminiumtri-tert.-butanolat[111] liefert in 49 % Ausbeute 118 als instabile Substanz.

Bestimmung des Isotopengehaltes über MS (12 eV):

D_2 = 73,2 %

D_1 = 20,5 %

D_0 = 6,3 %

[+)] Für die Bereitstellung einer größeren Menge dieses Reagenzes danke ich Herrn Dipl.-Chem. C.-D. Bödecker.

Thermolyse[111] von 100 mg (0,9 mmol) Keton 118 (Apparatur und Durchführung: siehe oben) bei 300°C und anschließende Abtrennung über den Gaschromatographen (5,5 m Carbowax, 20 %, belegt mit 2 % KOH, Säulentemperatur: 65° bis 70°C, t_R = 18,5) liefert das sauerstoffempfindliche cis-5,6-Dideuterocyclohexadien-1,3 (112).

Ausbeute: 74,5 mg (0,9 mmol) ≙ 100 %

^{1}H-NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 2,2 (m, 2H) 5,9 (m, 4H)

^{13}C-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 126,2 (d) 124,3 (d) 21,9; 21,6; 21,3 (dt)

Verfahren zur Desaktivierung von Pyrex-Ampullen

20 ml-Glasampullen mit langem Hals werden mit 2 ml Dimethyldichlorsilan gefüllt, abgeschmolzen und zwei Stunden auf 170°C erhitzt. Nach Öffnen der Ampullen und Entfernen des Silans füllt man mit Hexamethyldisilazan auf, läßt zwei Stunden stehen und wäscht danach mit 1 %igem Ammoniak-Wasser aus. Nachdem man die Ampullen mit Hexamethyldisilazan noch einmal über Nacht stehengelassen hat, entfernt man im Hochvakuum Flüssigkeitsreste.

Thermolyse von 118 in Gegenwart verschiedener Alkine

Thermolysen:

a) Unter Argon wird 0,2 g (1,8 mmol) des redestillierten Ketons 118 zusammen mit 6,5 g (36,5 mmol) Diphenylacetylen und ca. 5 ml Tetramethylethylendiamin in eine desaktivierte 20-ml-Pyrex-Ampulle gefüllt und diese im Hochvakuum abgeschmolzen; hierbei wird der Ampulleninhalt auf ca. -150°C gekühlt.

Die Ampulle erhitzt man danach vier Stunden bei $240^{o} \pm 5^{o}C$ in einem thermostatisierten Graphitbad hinter einem Schutzschild.

b) Unter Argon wird 0,2 g (1,8 mmol) des redestillierten Ketons 118 in eine desaktivierte Pyrex-Ampulle (20 ml Inhalt) gefüllt. Man kondensiert ca. 8 ml Hexafluorbutin-2 bei $-78^{o}C$ ein und schmilzt im Hochvakuum ab. Die Ampulle wird zwölf Stunden auf $235^{o} \pm 5^{o}C$ im thermostatisierten Graphitbad erhitzt.

c) 0,2 g (1,8 mmol) des redestillierten Ketons 118 wird unter Argon zusammen mit 7 g (49 mmol) redestilliertem Acetylendicarbonsäuredimethylester in eine desaktivierte 20-ml-Pyrex-Ampulle gefüllt und diese im Hochvakuum abgeschmolzen. Man erhitzt vier Stunden im thermostatisierten Graphitbad auf $240^{o} \pm 5^{o}C$.

d) Analog c) mit 6 g (61 mmol) über wasserfreiem Kaliumcarbonat redestilliertem 2-Butincarbonsäuremethylester.

Analyse:

Die Ampulle wird auf $-196^{o}C$ abgekühlt, geöffnet und über einen Schlauch direkt mit einer evakuierten IR-Gasküvette (50 ml Inhalt, Natriumchlorid-Fenster, effektive Länge des Strahlenganges 10 cm, Absperrhahn) verbunden. Der Absperrhahn der Gasküvette wird geöffnet und der Ampulleninhalt auf ca. $-100^{o}C$ erwärmt. Man füllt die IR-Gasküvette nach ca. einer Minute mit Argon auf (Dreiwegehahn).

Die Auswertung erfolgt durch Höhenmessung der für die Ethylene charakteristischen Banden (vgl. Tab. 14) bezogen auf die Basislinie[115]. Die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen-Gesetzes $E = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$ wird vorausgesetzt[115].

Nach Literaturangabe [114a)] läßt sich Monodeuteroethylen hierbei nur halbquantitativ erfassen.

Ergebnisse:

Acetylendicarbonsäuredimethylester liefert keine reproduzierbaren Meßwerte.

2-Butincarbonsäuremethylester ergibt zu über 80 % Monodeuteroethylen und ist daher als Abfänger für 112 nicht geeignet.

Die Extinktions-Werte und Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Ethylene bei Anwendung von Diphenylacetylen bzw. Hexafluorbutin-2 als Abfänger für 112 gehen aus den Tabellen 29 und 30 hervor.

Tabelle 29

Extinktionen der IR-Banden von 116, 119 und 120

Alkin: Diphenylacetylen

Messung	Extinktion der Bande bei		
	842 cm^{-1}	988 cm^{-1}	943 cm^{-1}
1	$lg \frac{92}{20} = 0,663$	$lg \frac{94,5}{90} = 0,021$	$lg \frac{96}{66} = 0,163$
2	$lg \frac{82}{23,5} = 0,543$	$lg \frac{84}{80} = 0,021$	$lg \frac{86}{60,5} = 0,153$
3	$lg \frac{88}{18} = 0,689$	$lg \frac{90}{85} = 0,025$	$lg \frac{93}{66} = 0,149$

Messung	$\frac{E_{842}}{\varepsilon_{842}} : \frac{E_{988}}{\varepsilon_{988}}$	$\left(\frac{E_{842}}{\varepsilon_{842}} + \frac{E_{988}}{\varepsilon_{988}}\right) : \frac{E_{943}}{\varepsilon_{943}}$
1	0,663 : 0,020	0,683 : 0,158
2	0,543 : 0,020	0,563 : 0,149
3	0,689 : 0,024	0,713 : 0,145
Durchschnitt	29,7 : 1	4,3 : 1
	96,7 : 3,3	81,1 : 18,9

Tabelle 30

Extinktionen der IR-Banden von 116, 119 und 120

Alkin: Hexafluorbutin-2

Messung	Extinktion der Bande bei		
	842 cm^{-1}	988 cm^{-1}	943 cm^{-1}
1	$lg \frac{98}{23} = 0,629$	$lg \frac{99}{96} = 0,013$	$lg \frac{98}{72} = 0,134$
2	$lg \frac{92}{20} = 0,663$	$lg \frac{95}{92} = 0,014$	$lg \frac{94}{60} = 0,195$
3	$lg \frac{88}{19} = 0,666$	$lg \frac{90}{87} = 0,015$	$lg \frac{93}{66} = 0,149$

Messung	$\frac{E_{842}}{\varepsilon_{842}} : \frac{E_{988}}{\varepsilon_{988}}$	$\left(\frac{E_{842}}{\varepsilon_{842}} + \frac{E_{988}}{\varepsilon_{988}}\right) : \frac{E_{943}}{\varepsilon_{943}}$
1	0,629 : 0,013	0,642 : 0,130
2	0,663 : 0,013	0,676 : 0,189
3	0,666 : 0,014	0,680 : 0,145
Durchschnitt	49,0 : 1	4,4 : 1
	98,0 : 2,0	81,5 : 18,5

Thermolyse von 111 in Gegenwart verschiedener Alkine

Durchführung, Analyse und Auswertung: siehe bei Thermolyse von 118

a) 0,08 ml (ca. 1 mmol) über den Gaschromatographen gereinigtes 111 wird mit 3,6 g (20 mmol) Diphenylacetylen und ca. 3 ml Tetramethylethylendiamin in einer desaktivierten 10 ml-Pyrex-Ampulle vier Stunden auf $240^{\circ} \pm 5^{\circ}C$ in einem thermostatisierten Graphitbad erhitzt.

b) 0,08 ml (ca. 1 mmol) 111 wird mit ca. 4 ml Hexafluorbutin-2 in einer desaktivierten 10 ml-Pyrex-Ampulle zwölf Stunden auf $235^{\circ} \pm 5^{\circ}C$ erhitzt.

Aus den Tabellen 31 und 32 gehen die Extinktions-Werte und Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen Ethylene hervor.

Tabelle 31

Extinktionen der IR-Banden von 116, 119 und 120

Alkin: Diphenylacetylen

Messung	Extinktion der Bande bei		
	842 cm^{-1}	988 cm^{-1}	943 cm^{-1}
1	$\lg \frac{86,5}{16,5} = 0,720$	$\lg \frac{89,5}{84,5} = 0,025$	$\lg \frac{89}{72} = 0,092$
2	$\lg \frac{72}{13} = 0,743$	$\lg \frac{76}{72} = 0,023$	$\lg \frac{75}{60} = 0,097$
3	$\lg \frac{84}{19,5} = 0,634$	$\lg \frac{87}{83} = 0,021$	$\lg \frac{86}{69} = 0,096$
4	$\lg \frac{88}{17} = 0,714$	$\lg \frac{91}{87} = 0,020$	$\lg \frac{90}{73} = 0,091$

Messung	$\frac{E_{842}}{\varepsilon_{842}}$: $\frac{E_{988}}{\varepsilon_{988}}$	$\left(\frac{E_{842}}{\varepsilon_{842}} + \frac{E_{988}}{\varepsilon_{988}}\right)$: $\frac{E_{943}}{\varepsilon_{943}}$
1	0,720 : 0,024	0,744 : 0,089
2	0,743 : 0,022	0,765 : 0,094
3	0,634 : 0,020	0,654 : 0,093
4	0,714 : 0,019	0,733 : 0,088
Durchschnitt	33,3 : 1	8,0 : 1
	97,0 : 3,0	88,9 : 11,1

Tabelle 32

Extinktionen der IR-Banden von 116, 119 und 120

Alkin: Hexafluorbutin-2

Messung	Extinktion der Bande bei		
	842 cm^{-1}	988 cm^{-1}	943 cm^{-1}
1	$lg \frac{92}{12} = 0,885$	$lg \frac{96}{92} = 0,018$	$lg \frac{97}{72} = 0,129$
2	$lg \frac{88}{11} = 0,903$	$lg \frac{91}{89} = 0,010$	$lg \frac{94}{71} = 0,122$
3	$lg \frac{98}{13} = 0,877$	$lg \frac{94,5}{89} = 0,026$	$lg \frac{98}{69} = 0,152$
4	$lg \frac{87}{11,5} = 0,879$	$lg \frac{89}{85} = 0,020$	$lg \frac{92}{64} = 0,158$

Messung	$\frac{E_{842}}{\varepsilon_{842}}$: $\frac{E_{988}}{\varepsilon_{988}}$	$\left(\frac{E_{842}}{\varepsilon_{842}} + \frac{E_{988}}{\varepsilon_{988}}\right)$: $\frac{E_{943}}{\varepsilon_{943}}$
1	0,885 : 0,017	0,902 : 0,125
2	0,903 : 0,010	0,913 : 0,118
3	0,877 : 0,025	0,902 : 0,148
4	0,879 : 0,019	0,898 : 0,153
Durch-schnitt	55,9 : 1	6,7 : 1
	98,2 : 1,8	87,0 : 13,0

Kinetik der Gasphasenthermolyse von 1,2,3,4,5exo,6endo-Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (107)

Allgemeine Versuchsbeschreibung:	siehe oben
Einsatz:	0,2 ml Lösung Gehalt: 15 mg 107 / ml Benzol Standard: 10 mg/ml o-Xylol
Temperaturbereich:	175^{o} bis 245^{o}C
Probennahme:	20-Sekunden-Dosierung über Schleife (Zuleitung: 120^{o}C)
Analyse:	20 m-Glaskapillarsäule Squalan (3 ml/min., Strömungsteilung 1 : 30) bei 45^{o}C Retentionszeiten: o-Xylol : t_R = 2,3 107 : t_R = 3,2 102 : t_R = 6,2

Tabelle 33

Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 107 bei den Temperaturen T

T = 244,65^{o}C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	210
107 [F.E.]	26.850	4.289
102 [F.E.]	17.215	38.173
107 + 102 [F.E.]	44.065	42.462

$\bar{k} = 1{,}1464 \times 10^{-2}\ s^{-1}$

T = 235,72°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	210	380
$\underline{107}$ [F.E.]	35.114	13.113	4.779
$\underline{102}$ [F.E.]	9.907	29.792	37.981
$\underline{107}$ + $\underline{102}$ [F.E.]	45.021	42.905	42.760

$\bar{k} = 6,042 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 226,25°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	220	860	1.030
$\underline{107}$ [F.E.]	40.137	24.162	3.688	2.240
$\underline{102}$ [F.E.]	5.054	19.368	38.300	39.882
$\underline{107}$ + $\underline{102}$ [F.E.]	45.191	43.530	41.988	42.122

$\bar{k} = 2,9425 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 215,63°C

Standard: 35.000 F.E.

t [s]	50	800	1.500	2.300
$\underline{107}$ [F.E.]	51.321	18.983	7.722	2.783
$\underline{102}$ [F.E.]	2.554	30.796	41.318	46.185
$\underline{107}$ + $\underline{102}$ [F.E.]	53.875	49.779	49.040	48.968

$\bar{k} = 1,2943 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 204,86°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	800	1.700	2.500	3.300
$\underline{107}$ [F.E.]	45.580	30.128	18.442	11.987	7.758
$\underline{102}$ [F.E.]	832	13.867	24.292	30.294	34.439
$\underline{107}$ + $\underline{102}$ [F.E.]	46.412	43.995	42.734	42.281	42.197

t [s]	4.100	4.900
$\underline{\underline{107}}$ [F.E.]	5.096	3.329
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	36.987	38.948
$\underline{\underline{107}}$ + $\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	42.083	42.277

$\bar{k} = 5,3938 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

$T = 194,29^{o}C$

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	1.600	4.100	6.000	7.500
$\underline{\underline{107}}$ [F.E.]	46.812	33.151	19.094	12.476	9.054
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	282	11.832	24.674	30.580	34.108
$\underline{\underline{107}}$ + $\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	47.094	44.983	43.768	43.056	43.162

t [s]	9.700	11.800
$\underline{\underline{107}}$ [F.E.]	5.614	3.384
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	37.165	39.717
$\underline{\underline{107}}$ + $\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	42.779	43.101

$\bar{k} = 2,2209 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

$T = 185,32^{o}C$

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	100	2.500	4.300	8.000	12.000
$\underline{\underline{107}}$ [F.E.]	46.810	36.741	30.832	21.256	14.392
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	286	8.586	13.805	22.480	28.933
$\underline{\underline{107}}$ + $\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	47.096	45.327	44.637	43.736	43.325

t [s]	15.300	21.200	24.100
$\underline{\underline{107}}$ [F.E.]	10.461	5.866	4.447
$\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	32.613	37.282	38.874
$\underline{\underline{107}}$ + $\underline{\underline{102}}$ [F.E.]	43.074	43.148	43.321

$\bar{k} = 9,8051 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

T = 174,75°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	100	3.900	7.100	18.100	73.200
107 [F.E.]	47.785	41.514	36.783	24.531	3.193
102 [F.E.]	0	5.353	9.609	20.570	40.745
107 + 102 [F.E.]	47.785	46.867	46.392	45.101	43.938

$\bar{k} = 3{,}7005 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

$E_A = 158{,}3 \pm 0{,}2$ kJ/mol

$= 37{,}8 \pm 0{,}1$ kcal/mol

$A = (1{,}0 \pm 0{,}1) \times 10^{14}\ s^{-1}$

Kinetik der Gasphasenthermolyse von 1,2,3,4,5endo,6endo-Hexamethyl-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (104)

Allgemeine Versuchsbeschreibung:	siehe oben
Einsatz:	0,2 ml Lösung Gehalt: 15 mg 104 / ml Benzol Standard: 10 mg/ml cis-Decalin
Temperaturbereich:	176° bis 246°C
Probennahme:	20-Sekunden-Dosierung über Schleife (Zuleitung: 120°C)
Analyse:	20 m-Glaskapillarsäule Squalan (3 ml/min., Strömungsteilung 1 : 30) bei 70°C
	Retentionszeiten:
	104 : t_R = 2,0
	cis-Decalin : t_R = 4,5
	103 : t_R = 8,5

Tabelle 34

Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von 104 bei den Temperaturen T

T = 245,24°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	330
104 [F.E.]	21.815	3.968
103 [F.E.]	7.777	22.486
104 + 103 [F.E.]	29.592	26.454

$\bar{k} = 6{,}0869 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 235,27°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	340	950
104 [F.E.]	25.343	11.125	1.960
103 [F.E.]	3.079	15.667	23.886
104 + 103 [F.E.]	28.422	26.792	25.846

$\bar{k} = 2{,}8443 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 225,40°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	700	1.500	2.100
104 [F.E.]	27.376	11.661	4.036	1.869
103 [F.E.]	1.364	15.227	22.243	24.410
104 + 103 [F.E.]	28.740	26.888	26.279	26.279

$\bar{k} = 1{,}3117 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 215,33°C

Standard: 30.000 F.E.

t (s)	100	700	1.500	2.400	3.500	4.200
$\frac{I_{04}}{I_{03}}$ (F.E.)	27.558	19.248	12.046	7.071	3.769	2.467
$\frac{I_{03}}{I_{03}}$ (F.E.)	1.205	8.258	14.701	19.377	22.439	23.799
$\frac{I_{04}}{I_{03}} + \frac{I_{03}}{I_{03}}$ (F.E.)	28.763	27.506	26.747	26.448	26.208	26.266

$\bar{k} = 5,8669 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 205,11°C

Standard: 30.000 F.E.

t (s)	100	800	2.300	3.700	5.600	7.500
$\frac{I_{04}}{I_{03}}$ (F.E.)	28.366	23.248	16.526	11.616	7.299	4.598
$\frac{I_{03}}{I_{03}}$ (F.E.)	469	4.796	10.843	15.113	19.053	21.656
$\frac{I_{04}}{I_{03}} + \frac{I_{03}}{I_{03}}$ (F.E.)	28.835	28.044	27.369	26.729	26.352	26.254

t (s)	9.000
$\frac{I_{04}}{I_{03}}$ (F.E.)	3.121
$\frac{I_{03}}{I_{03}}$ (F.E.)	23.150
$\frac{I_{04}}{I_{03}} + \frac{I_{03}}{I_{03}}$ (F.E.)	26.271

$\bar{k} = 2,4719 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 195,34°C

Standard: 25.000 F.E.

t (s)	100	800	2.200	3.900	6.500	10.000
$\frac{I_{04}}{I_{03}}$ (F.E.)	24.007	22.368	19.380	16.047	12.238	8.491
$\frac{I_{03}}{I_{03}}$ (F.E.)	126	1.508	4.190	6.882	10.298	13.900
$\frac{I_{04}}{I_{03}} + \frac{I_{03}}{I_{03}}$ (F.E.)	24.133	23.876	23.570	22.929	22.536	22.391

t [s]	12.900
$\underline{\underline{104}}$ [F.E.]	6.241
$\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	15.871
$\underline{\underline{104}}$ + $\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	22.112

$\bar{k} = 1,0538 \times 10^{-4}\ s^{-1}$

T = 185,68°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	2.100	5.800	8.500	12.400	15.900	18.700
$\underline{\underline{104}}$ [F.E.]	26.111	22.362	19.923	16.883	14.535	12.802
$\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	1.964	5.347	7.492	10.385	12.509	13.968
$\underline{\underline{104}}$ + $\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	28.075	27.709	27.415	27.268	27.044	26.770

t [s]	23.600	28.200	32.800
$\underline{\underline{104}}$ [F.E.]	10.445	8.637	7.097
$\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	16.181	17.681	19.016
$\underline{\underline{104}}$ + $\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	26.626	26.318	26.113

$\bar{k} = 4,2511 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

T = 175,73°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	100	3.000	9.100	15.000	20.400	34.100
$\underline{\underline{104}}$ [F.E.]	28.628	27.151	24.533	22.220	20.380	16.151
$\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	0	1.020	3.286	5.200	6.916	10.433
$\underline{\underline{104}}$ + $\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	28.628	28.171	27.819	27.420	27.296	26.584

t [s]	96.500
$\underline{\underline{104}}$ [F.E.]	5.797
$\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	19.777
$\underline{\underline{104}}$ + $\underline{\underline{103}}$ [F.E.]	25.574

$\bar{k} = 1,6536 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

E_A = 164,4 ± 0,3 kJ/mol

= 39,3 ± 0,1 kcal/mol

A = (2,1 ± 0,1) x 10^{14} s^{-1}

Kurzzeitthermolyse von 1,2,3,4-Tetramethyl-5,6-dimethylenbicyclo-[2.2.0]hex-2-en (47)

Apparatur und Durchführung: siehe oben

1 g (6,3 mmol) 47 in 4 ml Benzol wird bei 280°C thermolysiert. Reinigung des Pyrolysates: siehe bei Kurzzeitthermolyse von 81

Ausbeute an 96: 920 mg (5,8 mmol) = 92 % d. Th.

Kinetik der Gasphasenthermolyse von 1,2,3,4-Tetramethyl-5,6-dimethylen-bicyclo[2.2.0]hex-2-en (47)

Allgemeine Versuchsbeschreibung:	siehe oben
Einsatz:	0,2 ml Lösung Gehalt: 20 mg 47 / ml Benzol Standard: 20 mg/ml Indan
Temperaturbereich:	77° bis 137°C
Probennahme:	20-Sekunden-Dosierung über Schleife (Zuleitung: 70°C)
Analyse:	20 m-Glaskapillarsäule Squalan (3 ml/min., Strömungsteilung 1 : 30) bei 45°C Retentionszeiten: 47 : t_R = 3,1 Indan : t_R = 4,9 Das Umlagerungsprodukt 96 wird unter den vorgegebenen Trennbedingungen nicht erfaßt.

Tabelle 35

Zeitlicher Verlauf der Thermolyse von $\underline{\underline{47}}$ bei den Temperaturen T

T = 137,26°C

Standard: 40.000 F.E.

t [s]	50	350
$\underline{\underline{47}}$ [F.E.]	35.212	2.281

$\bar{k} = 9{,}1226 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 127,09°C

Standard: 40.000 F.E.

t [s]	50	400	800
$\underline{\underline{47}}$ [F.E.]	45.398	12.636	2.844

$\bar{k} = 3{,}6945 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 115,17°C

Standard: 35.000 F.E.

t [s]	100	600	1.000	1.400	1.900	2.400	2.900
$\underline{\underline{47}}$ [F.E.]	41.737	22.978	14.261	8.866	4.933	2.740	1.533

$\bar{k} = 1{,}1802 \times 10^{-3}\ s^{-1}$

T = 86,85°C

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	100	1.800	5.900	10.500	15.500	20.300	25.500
$\underline{\underline{47}}$ [F.E.]	40.825	36.733	28.506	21.524	15.982	11.860	8.637

t [s]	31.800
$\underline{\underline{47}}$ [F.E.]	5.901

$\bar{k} = 6{,}0988 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

$T = 76,73^{o}C$

Standard: 30.000 F.E.

t [s]	50	3.800	8.300	13.200	21.600	86.900	98.300
$\underline{\underline{47}}$ [F.E.]	40.163	37.081	34.376	31.103	26.676	7.891	6.445

$\bar{k} = 1,8611 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

$E_A = 122,2 \pm 0,2$ kJ/mol

$= 29,2 \pm 0,0$ kcal/mol

$A = (3,2 \pm 0,2) \times 10^{13}\ s^{-1}$

9. Literaturverzeichnis

1) S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, John Wiley & Sons, New York 1968

2) a) S. Nagakura, A. Kuboyana, J. Am. Chem. Soc. 76, 1003 (1954)
b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1979, S. 38

3) D. Seebach, Chem. Ber. 97, 2953 (1964)

4) R.W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus, H. Häuser
Chem. Ber. 104, 873 (1971)

5) a) H.-D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter
Angew. Ch. 93, 695 (1981)
b) K. Weinges, H. Baake, Chem. Ber. 110, 1601 (1977)
c) K. Weinges, J. Pill, K. Klessing, G. Schilling,
Chem. Ber. 110, 2969, 2978 (1977)

6) a) R. Criegee, D. Seebach, Chem. Ber. 97, 2943 (1964)
b) vgl. Lit. 3)

7) H. Hogeveen, L. Zwart, J.Org.Chem. 44, 1365 (1979)

8) M. Christl, G. Brüntrup, Chem. Ber. 107, 3908 (1974)

9) M. Engelhard, W. Lüttke, Chem. Ber. 110, 3759 (1977)

10) R.N. McDonald, Ch. E. Reineke, J. Org. Chem. 32, 1878 (1967)

11) a) H.-D. Scharf, P. Friedrich, A. Linckens,Synthesis 256 (1976)
b) R.L. Blankespoor, D. Gollehon, J. Org. Chem. 42, 63 (1977)

12) a) L.A. Paquette, M.J. Broadhurst, J. Org. Chem. 38, 1893 (1973)
b) E. Reichmanis, A.G. Anastassiou, S.J. Girgenti,
M. Schaefer-Ridder, J. Org. Chem. 43, 315 (1978)
c) L.F. Fieser, M.J. Haddadin, Canad. J. Chem. 43, 1599 (1965)

13) O.L. Chapman, C.L. McIntosh, J. Pacansky
J. Am. Chem. Soc. 95, 614 (1973)

14) H.-J. Liedloff, Dissertation, Aachen 1979

15) D. Belluš, H. Fischer, H. Greuter
Helv. Chim. Acta 61, 1784 (1978)

16) J.B. Koster, G.J. Timmermanns, H.v. Bekkum
Synthesis 139 (1971)

17) F. v. Rantwijk, J.B. Koster, J.J. Prooi, A. Sinnema,
H. v. Bekkum, Tetrahedron Lett. 3915 (1974)

18) M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof
J. Am. Chem. Soc. 97, 2299 (1975)

19) a) E. Keinan, Y. Mazur, J. Am. Chem. Soc, 99, 3861 (1977)
b) J.E. McMurry, J. Melton, J. Org. Chem. 38, 4367 (1973)
c) Tse-Lok Ho, Synthesis 1 (1979)
d) Th. Severin, H. Kullmer, Chem. Ber. 104, 440 (1971)

20) a) E.S. Lipina, V.V. Perekalin, Z.F. Pavlova,
U.S.S.R.-Patent Nr. 253 039 vom 30.09.1969
b) vgl. Lit. 143

21) H.H. Schlubach, W. Rott, Lieb. Annalen 594, 59 (1955)

22) H. Wieland, Chem. Ber. 53, 1343 (1920)

23) E.S. Kipina, F.Z. Pavlova, V.V. Perekalin
J. Org. Chem. U.S.S.R.5, 1280 (1969)

24) S.A. Mikhalenko, S.A. Gladyr', E.A. Luk'yanets
J. Org. Chem. U.S.S.R. 8, 341 (1972)

25) N.R. Eldred, D.M. Young, J. Am. Chem. Soc. 75, 4338 (1953)

26) D.A. Evans, W.L. Scott, L.K. Truesdale
Tetrahedron Lett. 121 (1972)

27) L.A. Paquette, R.E. Wingard, J.C. Philips, G.L. Thompson, L.K. Read, J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. 93, 4508 (1971)

28) H. Hogeveen, P.B.J. Driessen, D.S.B. Grace, H. Jorritsma Tetrahedron Lett. 2263 (1976)

29) C.N. Matthews, G.H. Birum, Tetrahedron Lett. 5707 (1966)

30) J.L. Ripoll, H. Lebrun, A. Thuillier Tetrahedron 36, 2497 (1980)

31) H.J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski Angew. Ch. 89, 275 (1977)

32) H.J. Bestmann, D. Sandmeier, Angew. Ch. 87, 630 (1975)

33) E.R. Buchman, A.O. Reims, Th. Skei, M.J. Schlatter J. Am. Chem. Soc. 64, 2696 (1942)

34) R.O. Uhler, H. Shechter, G.V.D. Tiers J. Am. Chem. Soc. 84, 3397 (1962)

35) D.S.B. Grace, H. Hogeveen, P.A. Wade, Tetrahedron Lett. 123 (1976)

36) R.F. Heldeweg, H. Hogeveen, Tetrahedron Lett. 1517 (1975)

37) H. Gerlach, K. Oertle, A. Thalmann Helv. Chim. Acta 59, 755 (1976)

38) a) D.P. Higley, R.W. Murray, J. Am. Chem. Soc 98, 4526 (1976)
b) R. Criegee, A. Banciu, H. Keul, Chem. Ber. 108, 1642 (1975)

39) A.L. Henne, Ph. Hill, J. Am. Chem. Soc. 65, 752 (1943)

40) Ph. S. Bailey, Ozonisation in organic Chemistry, Vol. I, Academie Press, New York 1978, S. 21

41) a) W. Schäfer, H. Hellmann, Angew. Ch. 79, 566 (1967)
b) W.K. Anderson, T. Veysoglu, J. Org. Chem. 38, 2267 (1973)

42) D.J. Sam, H.E. Simmons, J. Am. Chem. Soc. 94, 4024 (1972)

43) B.E. Cross, J. Chem. Soc. (C) 501 (1966)

44) a) E.J. Corey, T. Ravindranathan, Sh. Terashima
J. Am. Chem. Soc. 93, 4326 (1971)
b) A. de Meijere, L.-U. Meyer
Tetrahedron Lett. 2051 (1974)

45) a) H.L. Vaughn, M.D. Robbins, J. Org. Chem. 40, 1187 (1975)
b) K.-H. Scholz, H.G. Heine, W. Hartmann,
J. Hinz, Lieb. Annalen 248 (1981)

46) G.A. Lee, H.H. Freedman, Tetrahedron Lett. 1641 (1976)

47) M.R. Czarny, Synth. Comm. 6, 285 (1976)

48) K. Kahr, C. Berther, Chem. Ber. 93, 132 (1960)

49) T. Masamune, K. Orito, Tetrahedron 25, 4551 (1969)

50) S.S. Rawalay, H. Shechter, J. Org. Chem. 32, 3129 (1967)

51) R.G.R. Bacon, W.J.W. Hanna, D.J. Munro, D. Stewart
Proc. Chem. Soc. 113 (1962)

52) a) St.E. Dinizo, D.S. Watt, J. Am. Chem. Soc. 97, 6900 (1975)
b) D.St.C. Black, N.A. Blackman, Austr. J. Chem. 28, 2547 (1975)

53) M. Parrilli, G. Barone, M. Adinolfi, L. Mangoni
Tetrahedron Lett. 207 (1976)

54) R. Criegee, H. Furrer, D. Seebach, Chem. Ber. 97, 2942 (1964)

55) H.-G. Heine, D. Wendisch, Lieb. Annalen 463 (1976)

56) a) A. Krebs, R. Kemper, N.J. Turro, V. Ramamurthy,
K.-C. Liu, J. Am. Chem. Soc 98, 6758 (1976)
b) A. Krebs, H. Schmalstieg, O. Jarchow, K.-H. Klaska
Tetrahedron Lett. 3171 (1980)

57) N.J. Turro, Modern molecular photochemistry,
Benjamin/Cummings Publishing, California 1978

58) R. Willstätter, F. Müller, Chem. Ber. 41, 2580 (1908)

59) a) Y. Inoue, N.J. Turro, Tetrahedron Lett. 4327 (1980)
b) N.J. Turro, M.-F. Chow, Sh. Kanfer, M. Jacobs
Tetrahedron Lett. 3 (1981)

c) W. Adam, I. Erden, Angew. Ch. 90, 223 (1978)

d) A.L. Baumstark, C.E. Wilson, Tetrahedron Lett. 4363 (1981)

60) A. Krebs, H. Kimling, Lieb. Annalen 2074 (1974)

61) G. Wittig, S. Fischer, Chem. Ber. 105, 3542 (1972)

62) H. Hogeveen, P.W. Kwant, Tetrahedron Lett. 5357 (1972)

63) O.L. Chapman, G.V. Calder, J. Am. Chem. Soc, 95, 6134 (1973)

64) L. Horner, H. Brüggemann, Lieb. Annalen 635, 22 (1960)

65) M. Jones, M.R. DeCamp, J. Org. Chem. 36, 1536 (1976)

66) Documentation of molecular spectroscopy,
Verlag Chemie, Weinheim 1967

67) a) J.-P. Hagenbuch, P. Vogel, Tetrahedron Lett. 561 (1979)

b) W. Adam, M. Balci, O. Cueto, B. Pietrzak,
Tetrahedron Lett. 4137 (1979)

68) A.G. Schultz, R.H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 2731 (1970)

69) A.P. Schaap, A.L. Thayer, E.C. Blossey, D.C. Neckers
J. Am. Chem. Soc, 97, 3741 (1975)

70) H. Hogeveen, P.W. Kwant, J. Org. Chem. 39, 2624 (1974)

71) W. Schäfer, Angew. Ch. 78, 716 (1966)

72) a) G. Maier, U Mende, Angew. Ch. 80, 532 (1968)

b) G. Maier, U. Mende, Tetrahedron Lett. 3155 (1969)

73) L.I. Smith, L.R. Hac, J. Am. Chem. Soc, 56,477 (1934)

74) a) D.C. DeJongh, D.A. Brent, R.Y.v. Fossen
J. Org. Chem. 36, 1469 (1971)

b) O.L. Chapman, C.L. McIntosh, Chem. Comm. 770 (1971)

c) vgl. Lit. 9

75) M.A. Ogliaruso, M.G. Romanelli, E.I. Becker
Chem. Rev. 65, 261 (1965)

76) W. Adam, K. Zinner, A. Krebs, H. Schmalstieg
Tetrahedron Lett. 4567 (1981)

77) R.S.H. Liu, N.J. Turro, G.S. Hammond
J. Am. Chem. Soc. 87, 3406 (1965)

78) a) N. Suzuki, Angew. Ch. 91, 852 (1979)
b) K.-D. Gundermann, M. Steinfatt, H. Fiege
Angew. Ch. 83, 43 (1971)
c) G.B. Schuster, N.J. Turro, H.-Ch. Steinmetzer,
A.P. Schaap, G. Faler, W. Adam, J.C. Liu,
J. Am. Chem. Soc. 97, 7110 (1975)
d) vgl. Lit. 59a

79) a) W.R. Roth, G. Ruf, P.W. Ford, Chem. Ber. 107, 48 (1974)
b) W.v.E. Doering, G.H. Beasley, Tetrahedron 29, 2231 (1973)
c) K.W. Egger, D.M. Golden, S.W. Benson,
J. Am. Chem. Soc. 86, 5420 (1964)

80) a) D.D. Shrewsbury, Spectrochim. Acta 16, 1294 (1960)
b) vgl. Lit. 137 und 141

81) H. Hart, R.W. Fish, J.A. Hartlage, R.R. Rafos
J. Org. Chem. 31, 2244 (1966)

82) a) W. Grimme, L. Schumachers, W.R. Roth, R. Breuckmann,
Chem. Ber. 114, 3197 (1981)
b) W.R. Roth, B. P. Scholz, Chem. Ber. 115, 1197 (1982)

83) G.L. Squires, Meßergebnisse und ihre Auswertung,
De Gruyter, Berlin 1971

84) C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Comprehensive chemical
kinetics, Vol. 2, Elsevier Publishing, Amsterdam 1969

85) P.J. Robinson, K.A. Holbrook, Unimolecular Reactions,
Wiley, London 1972

86) Th.J. Katz, E.J. Wang, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 93, 3782 (1971)

87) H.v. Bekkum, F.v. Rantwijk, G.v. Minnen-Pathuis,
J.D. Remijnse, A.v. Veen, Rec. Trav. Chim. P.-B. 88, 911 (1969)

88) D. Hasselmann, K. Loosen, Angew. Ch. 90, 641 (1978)

89) B. Franzus, E.I. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 87, 3423 (1967)

90) J. Meinwald, G.E. Gream, L.R. Smith,
J. Org. Chem. 42, 927 (1977)

91) M. Christl, R. Herbert, Chem. Ber. 112, 2012 (1979)

92) Nguyên Trong Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln
und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim 1972

93) a) E. Vogel, W. Grimme, E. Dinné
Tetrahedron Lett. 391 (1965)
b) E.N. Marvell, G. Caple, B. Schatz, W. Pippin
Tetrahedron 29, 3781 (1973)

94) H. Hogeveen, P.W. Kwant, Tetrahedron Lett. 3747 (1973)

95) W.F.J. Huurdemann, Dissertation, Groningen 1976

96) H.-J. Oslowski, B. Muskulus, persönliche Mitteilung

97) a) W. Meckel, Dissertation, Köln 1965
b) K. Enderer, Dissertation, Köln 1970

98) Y. Fujimoto, T. Tatsuno, Tetrahedron Lett. 3325 (1976)

99) R.W. Holder, M.G. Matturo, J. Org. Chem. 42, 2166 (1977)

100) S.W. Benson, R. Shaw, J. Am. Chem. Soc. 89, 5351 (1967)

101) Ch.W. Spangler, D.L. Boles, J. Org. Chem. 37, 1020 (1972)

102) a) A. Greenberg, J.F. Liebman, Tetrahedron 35, 2623 (1979)
b) W. Adam, J.Ch. Chang, Internat. J. Chem. Kin. 1, 487 (1969)
c) vgl. Lit. 120

103) a) E.L. Bulgozdy, E.L. Wagner, J. Am. Chem. Soc. 73,
5866 (1951)
b) Chem. Abstr. 63, 10.985 d (1965)

104) a) M. Christl, Angew. Ch. 93, 515 (1981)
b) U. Burger, F. Mazenod, Tetrahedron Lett. 1757 (1977)

105) a) R.J. Roth, Th.J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 94, 4770 (1972)
b) R.J. Roth, Th.J. Katz, J. Org. Chem. 45, 961 (1980)

106) R.J. Roth, Ph.D. Thesis, Columbia 1972

107) a) J.F. Garst, Acc. Chem. Res. 4, 400 (1971)
b) vgl. Lit. 106

108) C.J. Collins, N.S. Bowman, Isotope effects in chemical reactions, Van Nostrand Reinhold, New York 1971

109) J.R. de Dobbelaere, E.L. van Zeeventer, J.W. de Haan, H.M. Buck, Theoret. Chim. Acta 38, 241 (1975)

110) a) D. Hasselmann, persönliche Mitteilung
b) P.-J. Rissing, Dissertation, Bochum 1978

111) I. Fleming, E. Wildsmith, Chem. Comm. 223 (1970)

112) a) P.B. Dervan, D.S. Santilli, J. Am. Chem. Soc. 102, 3863 (1980)
b) Y. Sendoda, Y. Ono, J. Chem. Soc., Farad. Trans. I, 76, 435 (1980)
c) J.S. Chickos, J. Org. Chem. 44, 780 (1979)

113) S. Pinchas, I. Laulicht, Infrared spectra of labelled compounds, Academic Press, New York 1971

114) a) J.E. Douglas, B.S. Rabinovitch
J. Am. Chem. Soc. 74, 2486 (1952)
b) vgl. Lit. 110b und 112a

115) a) E.G. Brame, Applied spectroscopy Reviews, Vol. 3, Dekker, New York 1970, S. 229
b) vgl. Lit. 2b

116) R. Crigee, D. Seebach, R.E. Winter, B. Börretzen, H.A. Brune, Chem. Ber. 98, 2339 (1965)

117) G. Erker, Dissertation, Bochum 1973

118) M.J. Goldstein, R.S. Leight, M.S. Lipton, J. Am. Chem. Soc. 98, 5717 (1976)

119) a) N.L. Bauld, F.R. Farr, C.S. Chang, Tetrahedron Lett. 2443 (1972)

b) F.R. Farr, N.L. Bauld, J. Am. Chem. Soc. 92, 6695 (1970)

120) J.F.M. Oth, Rec. Trav. Chim. P.-B. 87, 1185 (1968)

121) P. Lechtken, R. Breslow, A.H. Schmidt, N.J. Turro, J. Am. Chem. Soc. 95, 3025 (1973)

122) J.H. Clark, H.L. Holland, J.M. Miller Tetrahedron Lett. 3361 (1976)

123) W. Erb, Dissertation, Aachen 1976

124) D.L. White, D. Seyferth, J. Org. Chem. 37, 3545 (1972)

125) R. Breslow (Ed.), Organic Synthesis, Bd. 50, Wiley, New York 1970, S. 36

126) T. Tokoroyama, T. Kamikawa, T. Kubota Tetrahedron 24, 2345 (1968)

127) N. Levy, Ch. W. Scaife, A.E. Wilder Smith J. Chem. Soc. 1096 (1946)

128) R.I. Bodina, E.S. Lipina, V.V. Perekalin J. Org. Chem. U.S.S.R. 12, 2039 (1976)

129) W.B. Smith, B.A. Shoulders, J. Phys. Chem. 69, 2022 (1965)

130) W. Kitching, W. Adcock, T.C. Khor, D. Doddrell J. Org. Chem. 41, 2055 (1976)

131) Organikum, 12. Aufl., Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973, S. 242

132) R. Criegee, R. Askani, H. Grüner, Chem. Ber. 100, 3916 (1967)

133) R. Criegee, P. Günther, Chem. Ber. 96, 1564 (1963)

134) Organikum, a.a.O., S. 624 f.

135) R.F. Borch, Tetrahedron Lett. 61 (1968)

136) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil, G. Willfang, J. prakt. Chem. 154, 83 (1940)

137) C.H. Rochester, J. Chem. Soc. (B) 121 (1966)

138) T.J. Katz, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973)

139) A.H. Blatt (Ed.), Organic Synthesis, Coll. Vol. II, Wiley, New York 1943, S. 528

140) a) K.W. Pepper, H.M. Paisley, M.A. Young J. Chem. Soc. 4097 (1953)

b) J.M.J. Fréchet, M.D. de Smet, M.J. Farrall J. Org. Chem. 44, 1774 (1979)

141) N. Sellier, B.F. Maume, G. Guiochon, Appl. Spectroscopy 28, 60 (1974)

142) R.F. Heldeweg, H. Hogeveen, E.P. Schudde J. Org. Chem. 43, 1912 (1978)

143) T.S. Griffin, K. Baum, J. Org. Chem. 45, 2880 (1980)

L E B E N S L A U F

Name:	Rainer Steppuhn
Geboren:	12. 11. 1954 in Castrop-Rauxel
Eltern:	Städt. Verwaltungsdirektor Helmut Steppuhn und Ehefrau Ursel, geb. Klossek
Geschwister:	Bruder Ulrich, Bankkaufmann
Schulausbildung:	April 1961 bis März 1965 Besuch der Lutherschule in Castrop-Rauxel
	April 1965 bis Mai 1973 Besuch des Adalbert-Stifter-Gymnasiums in Castrop-Rauxel
	22. 05. 1973 Abitur
Studium:	ab Oktober 1973 Studium an der Ruhr-Universität Bochum, Fachrichtung Chemie
	am 25. 04. 1979 Erlangung des akad. Grades Diplom-Chemiker nach Ablegung der Hauptprüfung und Durchführung einer zehnmonatigen Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth
	Juni 1979 bis Februar 1982 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.R. Roth
	wissenschaftlicher Mitarbeiter seit 01. 04. 1980